Físico-Química

SEXTA EDIÇÃO

VOLUME 1

IRA N. LEVINE

FÍSICO-QUÍMICA

Volume 1

FÍSICO-QUÍMICA

Sexta Edição

Volume 1

Ira N. Levine

Departamento de Química
Brooklyn College
City University of New York
Brooklyn, New York

Tradução e Revisão Técnica

Edilson Clemente da Silva
Doutor em Ciências, Instituto de Química – UFRJ

Oswaldo Esteves Barcia, D.Sc.
Instituto de Química – UFRJ

Apesar dos melhores esforços do autor, dos tradutores, do editor e dos revisores, é inevitável que surjam erros no texto. Assim, são bem-vindas as comunicações de usuários sobre correções ou sugestões referentes ao conteúdo ou ao nível pedagógico que auxiliem o aprimoramento de edições futuras. Os comentários dos leitores podem ser encaminhados à LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.

Travessa do Ouvidor, 11
Rio de Janeiro, RJ – CEP 20040-040
Tels.: 21-3543-0770 / 11-5080-0770
Fax: 21-3543-0896
ltc@grupogen.com.br
www.ltceditora.com.br

Editoração Eletrônica: Performa

CIP-BRASIL. CATALOGAÇÃO-NA-FONTE
SINDICATO NACIONAL DOS EDITORES DE LIVROS, RJ

L645f
v.1

Levine, Ira N., 1937-
Físico-química / Ira N. Levine ; tradução e revisão técnica Edilson Clemente da Silva, Oswaldo Esteves Barcia. - Rio de Janeiro : LTC, 2012.
il. ; 28 cm

Tradução de: Physical chemistry, 6th ed.
Inclui bibliografia e índice
ISBN 978-85-216-0634-5

1. Físico-química. I. Título.

11-4384.　　CDD: 541.3
　　　　　　CDU: 544

Em memória da minha mãe e do meu pai

Sumário Geral

Sumário

Prefácio

Este livro-texto é adequado para um curso de graduação padrão em físico-química.

Ao escrever este livro, mantive em mente os objetivos de clareza, exatidão e profundidade. A fim de tornar a apresentação fácil de ser acompanhada, o livro fornece definições cuidadosas e explicações de conceitos, detalhes minuciosos da maioria das deduções e revisões de tópicos relevantes em matemática e física. Evitei um tratamento superficial que deixaria o estudante com pouco entendimento real da físico-química. Em vez disso, visei a um tratamento tão exato quanto básico, igualmente tão atualizado quanto possa ser apresentado para a graduação.

RECURSOS DIDÁTICOS

A físico-química é um curso desafiador para muitos estudantes. Para ajudá-los, este livro apresenta vários recursos didáticos:

- Cada capítulo tem um resumo de pontos fundamentais que lista os tipos específicos de cálculos cuja resolução se espera que os estudantes aprendam.

1.10 RESUMO

As quatro áreas da físico-química são termodinâmica, química quântica, mecânica estatística e cinética.

A termodinâmica estuda as relações entre as propriedades macroscópicas de um sistema em equilíbrio. Alguns importantes conceitos na termodinâmica são *sistema* (*aberto* versus *fechado*; *isolado* versus *não isolado*; *homogêneo* versus *heterogêneo*); *vizinhanças*; *fronteiras* (*rígida* versus *não rígida*; *permeável* versus *impermeável*; *adiabática* versus *condutora térmica*); *equilíbrio* (*mecânico*, *material*, *térmico*); *funções de estado* (*extensivas* versus *intensivas*); *fase*; e *equação de estado*.

A temperatura foi definida como uma função de estado intensiva que tem o mesmo valor para dois sistemas em equilíbrio térmico e valores diferentes para dois sistemas que não estão em equilíbrio térmico. A montagem de uma escala de temperatura é arbitrária, mas escolhemos usar a escala absoluta do gás ideal definida pela Eq. (1.15).

Um gás ideal é aquele que obedece à equação de estado $PV = nRT$. Gases reais obedecem a esta equação somente no limite de massa específica zero. Em temperaturas e pressões comuns, a aproximação do gás ideal geralmente será adequada para os nossos propósitos. Para uma mistura de gases ideais, $PV = n_{tot}RT$. A pressão parcial do gás i em qualquer mistura é $P_i \equiv x_i P$, onde a fração molar de i é $x_i \equiv n_i/n_{tot}$.

O cálculo diferencial e integral foi revisto e algumas relações úteis envolvendo derivadas parciais foram dadas [Eqs. (1.30), (1.32), (1.34) e (1.36)].

As propriedades termodinâmicas α (expansividade térmica) e κ (compressibilidade isotérmica) são definidas por $\alpha \equiv (1/V)\,(\partial V/\partial T)_P$ e $\kappa \equiv -(1/V)\,(\partial V/\partial P)_T$ para um sistema de composição fixa.

Compreensão, em lugar de memorização automática, é a chave para aprender físico-química.

Tipos importantes de cálculos considerados neste capítulo incluem

- Cálculo da P (ou V ou T) de um gás ideal ou uma mistura de gases ideais usando $PV = nRT$.
- Cálculo da massa molar de um gás ideal usando $PV = nRT$ e $n = m/M$.
- Cálculo da massa específica de um gás ideal.

na T ou na P.

Como a integral de dq_{rev}/T em torno de qualquer ciclo reversível é zero, segue (Seção 2.10) que o valor da integral de linha $\int_1^2 dq_{rev}/T$ é independente do caminho entre os estados 1 e 2 e depende apenas dos estados inicial e final. Portanto, *dq_{rev}/T é diferencial de uma função de estado*. Essa função de estado é chamada de **entropia** S:

$$dS \equiv \frac{dq_{rev}}{T} \qquad \text{sistema fechado, processo reversível} \qquad \textbf{(3.20)*}$$

A variação de entropia quando um sistema vai do estado 1 para o estado 2 é igual à integral de (3.20):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} \qquad \text{sistema fechado, processo reversível} \qquad \textbf{(3.21)*}$$

- Os estudantes devem memorizar as equações marcadas com um asterisco, pois essas são equações fundamentais. Eles foram avisados para não memorizar cegamente equações que não estejam marcadas com asterisco.

- O livro apresenta um número substancial de exemplos resolvidos. A maioria deles é acompanhada de um exercício resolvido, para permitir aos estudantes testar sua compreensão.

EXEMPLO 2.5 Cálculo de q, w e ΔU

Um cilindro equipado com um pistão sem atrito contém 3,00 mols do gás He em P = 1,00 atm e está em um grande banho à temperatura constante de 400 K. A pressão é irreversivelmente aumentada para 5,00 atm. Determine w, q e ΔU para este processo.

É uma excelente aproximação considerar o hélio como gás perfeito. Como T é constante, ΔU é zero [Eq. (2.68)]. A Eq. (2.74) dá

$$w = (3{,}00 \text{ mol})(8{,}314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K}) \ln (5{,}00/1{,}00) = (9980 \text{ J}) \ln 5{,}00$$

$$w = (9980 \text{ J})(1{,}609) = 1{,}61 \times 10^4 \text{ J}$$

Também, $q = -w = -1{,}61 \times 10^4$ J. É claro que w (o trabalho realizado sobre o gás) é positivo para a compressão. O calor q é negativo porque o calor deve fluir do gás para o banho que o envolve a temperatura constante para manter o gás a 400 K à medida que é comprimido.

Exercício

0,100 mol de um gás perfeito com $C_{V,m} = 1{,}50R$ expande-se reversível e isotermicamente a 300 K de 1,00 para 3,00 L. Determine q, w e ΔU para este processo. (*Resposta*: 274 J, −274 J, 0.)

- O livro também apresenta uma grande variedade de problemas. Além de ser capaz de resolver os problemas numéricos, é importante que o estudante tenha um bom entendimento conceitual do assunto. Para essa finalidade, um número substancial de questões qualitativas foi incluído, como as perguntas de Verdadeiro/Falso e questões que solicitam aos estudantes que decidam se as grandezas são positivas, negativas ou nulas. Percebi que muitas dessas questões derivam de concepções errôneas assimiladas pelos estudantes.
- Embora os estudantes de físico-química estudem cálculo, muitos não o praticam suficientemente em cursos científicos e assim esquecem o que aprendem. Essa obra revê as partes relevantes do cálculo (Seções 1.6, 1.8 e 8.9). De forma semelhante, são feitas revisões de tópicos importantes em física (mecânica clássica na Seção 2.1, eletrostática na Seção 13.1, dipolos elétricos na Seção 13.14 e campos magnéticos na Seção 20.12).

Cálculo Integral

Muitas vezes queremos encontrar uma função $y(x)$ cuja derivada é uma certa função $f(x)$ conhecida; $dy/dx = f(x)$. A função mais geral y que satisfaz a esta equação é denominada **integral indefinida** (ou *antiderivada*) de $f(x)$ e é representada por $\int f(x)dx$.

$$\text{Se} \quad dy/dx = f(x) \qquad \text{então} \quad y = \int f(x)\,dx \qquad \textbf{(1.52)*}$$

A função $f(x)$ que está sendo integrada em (1.52) é chamada **integrando**.

- A Seção 1.9 discute métodos eficazes de estudo.

1.9 SUGESTÕES PARA ESTUDO

Uma reação comum a um curso de físico-química é um estudante pensar, "Este parece ser um curso difícil, de modo que é melhor eu decorar todas as equações ou não me sairei bem." Tal reação é compreensível, especialmente porque muitos de nós tivemos professores que enfatizaram a memorização em vez do entendimento como o método de instrução.

Na realidade, comparativamente poucas equações precisam ser lembradas (elas foram marcadas com um asterisco), e a maioria delas são suficientemente simples para que o esforço de memorização seja pequeno. Ser capaz de reproduzir uma equação não é garantia de poder aplicar esta equação na resolução de problemas. Para usar uma equação corretamente, é preciso entendê-la. Entender envolve não somente saber o que os símbolos representam, mas também saber quando a equação pode ser usada e quando ela não pode ser usada. Todo mundo sabe a equação do gás ideal $PV = nRT$, mas é surpreendente a frequência com que os

- A Seção 2.12 indica como resolver problemas em físico-química.

> **2.12 RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS**
>
> Tentar aprender físico-química unicamente através da leitura de um livro-texto sem resolver os problemas é quase tão efetivo quanto tentar melhorar a forma física pela leitura de um livro sobre condicionamento físico sem efetuar os exercícios físicos recomendados.
>
> Se você não consegue ver como resolver um problema, vale a pena seguir essas etapas:
>
> 1. Listar as informações relevantes que são dadas.
> 2. Listar as grandezas a serem calculadas.
> 3. Perguntar a si mesmo quais equações, leis ou teoremas ligam o que é conhecido ao que é desconhecido.
> 4. Aplicar as equações relevantes para calcular o que é desconhecido a partir do que é dado.

- As deduções são detalhadas completamente, de forma que os estudantes possam segui-las de imediato. As hipóteses e aproximações feitas são enunciadas de forma clara para que eles saibam quando os resultados se aplicam ou não.
- Muitos erros dos estudantes em termodinâmica se devem ao emprego de equações em situações em que elas não são aplicadas. Para ajudar a evitá-los, as equações importantes dessa matéria têm suas condições de aplicabilidade listadas próximas a elas.
- São dadas listagens sistemáticas de procedimentos para calcular q, w, ΔU, ΔH e ΔS (Seções 2.9 e 3.4) para os tipos de processos mais comuns.
- São dados procedimentos detalhados para o uso de planilhas eletrônicas na resolução de problemas, como o ajuste de dados a um polinômio (Seção 5.6), na resolução de equilíbrios simultâneos (Seção 6.5), na execução de ajuste linear e não linear de dados pelos mínimos quadrados (Seção 7.3), no uso de uma equação de estado para calcular pressões de vapor e volumes molares de líquidos e vapores em equilíbrio (Seção 8.5) e no cálculo de um diagrama de fase líquido-líquido pela minimização de G (Seção 12.11).

146

Capítulo 5

	A	B	C	D	E	F	G
1	Ajuste polinomial do Cp do CO			a	b	c	d
2	T/K	Cp	Cpcalc	28,74	-0,00179	1,05E-05	-4,29E-09
3	298,15	29,143	29,022				
4	400	29,342	29,422				
5	500	29,794	29,923				
6	600	30,443	30,504				
7	700	31,171	31,14				
8	800	31,899	31,805				
9	900	32,577	32,474				
10	1000	33,183	33,12				
11	1100	33,71	33,718				
12	1200	34,175	34,242				
13	1300	34,572	34,667				
14	1400	34,92	34,967				
15	1500	35,217	35,115				

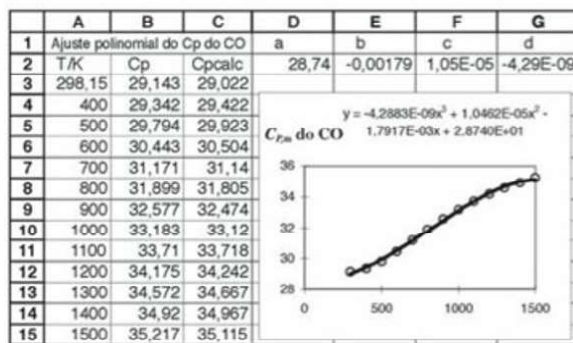



Figura 5.7

Ajuste de um polinômio cúbico a $C^{\circ}_{P,m}$ do CO(g).

- Embora o tratamento seja feito com profundidade, a matemática foi mantida em um nível razoável, evitando-se a matemática avançada não familiar aos estudantes.
- A apresentação da química quântica é feita em um nível intermediário entre um tratamento excessivamente matemático, que obscureceria as concepções físicas para a maioria dos estudantes de graduação, e um tratamento puramente qualitativo, que iria pouco além de repetir aquilo que os estudantes já aprenderam em cursos anteriores. São discutidos métodos modernos *ab initio*, do funcional da densidade, semiempíricos e de mecânica molecular, de modo que o estudante possa apreciar o valor desses cálculos para os químicos não teóricos.

AVANÇOS NA SEXTA EDIÇÃO

- Os estudantes geralmente acham que podem resolver os problemas de uma seção se o fizerem imediatamente após estudarem aquela seção. Entretanto, quando se deparam com um teste que contém problemas de outros capítulos, eles têm dificuldade. A fim de adquirir prática em lidar com essa situação, foram acrescentados problemas de revisão ao final dos Capítulos 3, 6, 9, 12, 16, 19 e 21, nos quais cada conjunto de problemas cobre cerca de três capítulos.

PROBLEMAS DE REVISÃO

R3.1 Para um sistema fechado, dê um exemplo de cada um dos seguintes processos. Indique quando for impossível ter um exemplo do processo. (*a*) Um processo isotérmico com $q \neq 0$. (*b*) Um processo adiabático com $\Delta T \neq 0$. (*c*) Um processo isotérmico com $\Delta U \neq 0$. (*d*) Um processo cíclico com $\Delta S \neq 0$. (*e*) Um processo adiabático com $\Delta S \neq 0$. (*f*) Um processo cíclico com $w \neq 0$.

ΔH e ΔS. As massas específicas do gelo e da água líquida, a 0°C e 1 atm, são 0,917 g/cm³ para o gelo e 1,000 g/cm³ para a água líquida. Os calores específicos são 4,19 J/(g K) para água líquida, praticamente independente de T, e 2,11 J/(g-K) para o gelo a 0°C. O calor de fusão do gelo é 333,6 J/g.

R3.8 Partindo de $dw_{rev} = -P\,dV$, obtenha a expressão de w para

- Um dos objetivos dessa nova edição é evitar o aumento do texto que geralmente ocorre a cada nova edição e que, por fim, produz um texto intratável. Para tanto, o Capítulo 13 sobre superfícies foi eliminado. Uma parte desse capítulo foi acrescentada aos capítulos sobre equilíbrio de fases (Capítulo 7) e cinética de reação (Capítulo 16), e o restante foi omitido. As Seções 4.2 (propriedades termodinâmicas de sistemas em não equilíbrio), 10.5 (modelos para coeficientes de atividade de não eletrólitos), 17.19 (decaimento nuclear) e 21.15 (espectroscopia de fotoelétron) foram eliminadas. Algum material que se encontrava nessas seções está agora nos problemas. Várias outras seções foram reduzidas.
- O livro foi expandido e atualizado para incluir material sobre nanopartículas (Seção 7.6), nanotubos de carbono (Seção 23.3), polimorfismo em fármacos (Seção 7.4), reações enzimáticas controladas por difusão (Seção 16.17), predição de ângulos de diedro (Seção 19.1), novos funcionais na teoria do funcional da densidade (Seção 19.10), os novos métodos semiempíricos RM1, PM5 e PM6 (Seção 19.11), o efeito do spin nuclear na degenerescência dos níveis rotacionais (Seção 20.3), o uso dos espectros no IV de proteínas para acompanhar a cinética do dobramento de proteínas (Seção 20.9), a teoria do estado de transição variacional (Seção 22.4) e o projeto Folding@home (Seção 23.14).

AGRADECIMENTOS

As seguintes pessoas revisaram a sexta edição: Jonathan E. Kenny, Tufts University; Jeffrey E. Lacy, Shippensburg University; Clifford LeMaster, Boise State University; Alexa B. Serfis, Saint Louis University; Paul D. Siders, University of Minnesota, Duluth; Yan Waguespack, University of Maryland, Eastern Shore; e John C. Wheeler, University of California, San Diego.

Revisores de edições anteriores foram Alexander R. Amell, S. M. Blinder, C. Allen Bush, Thomas Bydalek, Paul E. Cade, Donald Campbell, Gene B. Carpenter, Linda Casson, Lisa Chirlian, Jefferson C. Davis, Jr., Allen Denio, James Diamond, Jon Draeger, Michael Eastman, Luis Echegoyen, Eric Findsen, L. Peter Gold, George D. Halsey, Drannan Hamby, David O. Harris, James F. Harrison, Robert Howard, Darrell Iler, Robert A. Jacobson, Raj Khanna, Denis Kohl, Leonard Kotin, Willem R. Leenstra, Arthur Low, John P. Lowe, Jack McKenna, Howard D. Mettee, Jennifer Mihalick, George Miller, Alfred Mills, Brian Moores, Thomas Murphy, Mary Ondrechen, Laura Philips, Peter Politzer, Stephan Prager, Frank Prochaska, John L. Ragle, James Riehl, Roland R. Roskos, Sanford Safron, Thedore Sakano, Donald Sands, George Schatz, Richard W. Schwenz, Robert Scott, Paul Siders, Agnes Tenney, Charles Trapp, Michael Tubergen, George H. Wahl, Thomas H. Walnut, Gary Washington, Michael Wedlock, John C. Wheeler, Grace Wieder, Robert Wiener, Richard E. Wilde, John R. Wilson, Robb Wilson, Nancy Wu, Peter E. Yankwich e Gregory Zimmerman.

Sugestões úteis para esta edição e anteriores foram dadas por Thomas Allen, Fitzgerald Bramwell, Dewey Carpenter, Norman C. Craig, John N. Cooper, Thomas G. Dunne, Hugo Franzen, Darryl Howery, Daniel J. Jacob, Bruno Linder, Madan S. Pathania, Jay Rasaiah, J. L. Schrieber, Fritz Steinhardt, Vicki Steinhardt, John C. Wheeler, Grace Wieder, e por meus estudantes. Sou particularmente grato ao Professor Wheeler pelos muitos comentários feitos ao longo dos anos.

Sou grato a todas essas pessoas pela grande ajuda que elas me deram.

Também gostaria de agradecer a ajuda que recebi da editora de desenvolvimento Shirley Oberbroeckling e da coordenadora de projetos Melissa Leick da McGraw-Hill.

Sugestões que os leitores possam dar para o aprimoramento do livro são muito bem-vindas.

Ira N. Levine
INLevine@brooklyn.cuny.edu

Material Suplementar

Este livro conta com materiais suplementares.

O acesso é gratuito, bastando que o leitor se cadastre em http://gen-io.grupogen.com.br.

Termodinâmica

CAPÍTULO 1

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

1.1 FÍSICO-QUÍMICA

A **físico-química** é o estudo dos princípios físicos fundamentais que governam as propriedades e o comportamento dos sistemas químicos.

Um sistema químico pode ser estudado tanto de um ponto de vista microscópico como do ponto de vista macroscópico. O ponto de vista **microscópico** se baseia no conceito de moléculas. O ponto de vista **macroscópico** estuda as propriedades da matéria em grande escala sem usar explicitamente o conceito de molécula. A primeira metade deste livro usa principalmente um ponto de vista macroscópico; a segunda metade usa principalmente um ponto de vista microscópico.

Podemos dividir a físico-química em quatro áreas: termodinâmica, química quântica, mecânica estatística e cinética (Fig. 1.1). A **termodinâmica** é uma ciência macroscópica que estuda as relações entre as várias propriedades de equilíbrio de um sistema e as variações das propriedades de equilíbrio nos processos. A termodinâmica é abordada nos Capítulos 1 até 13.

As moléculas e os elétrons e núcleos que as compõe não obedecem à mecânica clássica. Ao contrário, seus movimentos são governados pelas leis da mecânica quântica (Capítulo 17). A aplicação da mecânica quântica à estrutura atômica, às ligações moleculares e à espectroscopia forma a **química quântica** (Capítulos 18 até 20).

A ciência macroscópica da termodinâmica é uma consequência do que está acontecendo em um nível molecular (microscópico). Os níveis molecular e macroscópico estão relacionados um ao outro pela área da ciência denominada **mecânica estatística**. A mecânica estatística nos fornece uma percepção sobre por que as leis da termodinâmica existem e permite o cálculo de propriedades termodinâmicas macroscópicas a partir de propriedades moleculares. Estudaremos a mecânica estatística nos Capítulos 14, 15, 21, 22 e 23.

A **cinética** é o estudo da velocidade de processos tais como reações químicas, difusão e a circulação de carga em uma célula eletroquímica. A teoria da velocidade de processos não é tão bem desenvolvida como as teorias da termodinâmica, da mecânica quântica e da mecânica estatística. A cinética usa partes significativas da termodinâmica, da química quântica e da mecânica estatística. Ela será estudada nos Capítulos 15, 16 e 22.

Os princípios da físico-química fornecem o arcabouço para todas as áreas da química.

Químicos orgânicos usam a cinética para entender os mecanismos das reações; os cálculos da química quântica para estudar as estruturas e estabilidades de intermediários das rea-

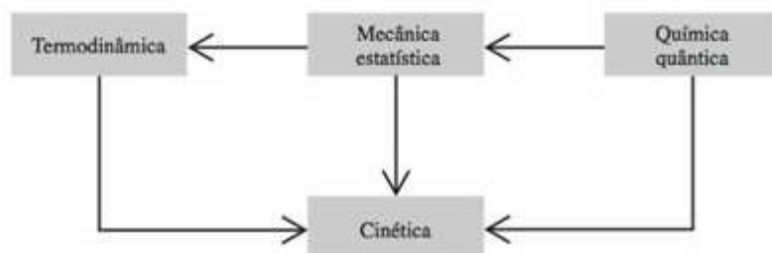



Figura 1.1

As quatro áreas da físico-química. A mecânica estatística é a ponte da abordagem microscópica da química quântica para a abordagem macroscópica da termodinâmica. A cinética usa partes das outras três áreas.

ções; as regras de simetria deduzidas da química quântica, para predizer o caminho de muitas reações; e a ressonância magnética nuclear (RMN) e a espectroscopia no infravermelho para ajudar na determinação das estruturas dos compostos químicos. Químicos inorgânicos utilizam a química quântica e a espectroscopia para estudar as ligações químicas. Químicos analíticos empregam a espectroscopia para analisar amostras. Bioquímicos lançam mão da cinética para estudar as velocidades das reações catalisadas por enzimas; usam a termodinâmica para estudar as transformações da energia biológica, osmose e equilíbrio químico, e para determinar as massas moleculares de moléculas biológicas; aplicam a espectroscopia para estudar processos no nível molecular (por exemplo, movimentos intramoleculares em proteínas são estudados usando RMN); e aproveitam difração de raios X para determinar as estruturas de proteínas e ácidos nucleicos.

Químicos ambientais usam a termodinâmica para encontrar a composição de equilíbrio de lagos e correntes, a cinética química para estudar as reações dos poluentes na atmosfera e a cinética física para estudar a velocidade de dispersão dos poluentes no meio ambiente.

Engenheiros químicos aplicam a termodinâmica para predizer a composição de equilíbrio de misturas reacionais, a cinética para calcular a rapidez com que produtos serão formados e usam os princípios do equilíbrio de fases termodinâmico para projetar processos de separação, tais como a destilação fracionada. Geoquímicos traçam diagramas de fases termodinâmicos para entender processos da Terra. Químicos de polímeros valem-se da termodinâmica, da cinética e da mecânica estatística para investigar a cinética de polimerização, as massas moleculares dos polímeros, o escoamento de soluções poliméricas e a distribuição de conformações de uma molécula de polímero.

O reconhecimento generalizado da físico-química como uma disciplina começou em 1887 com a fundação da revista *Zeitschrift für Physikalische Chemie* por Wilhelm Ostwald, com J. H. van't Hoff como coeditor. Ostwald estudou equilíbrio químico, cinética química e soluções, e escreveu o primeiro livro-texto de físico-química. Ele foi fundamental para chamar a atenção para o trabalho pioneiro de Gibbs em termodinâmica química e foi o primeiro a sugerir o nome de Einstein para o Prêmio Nobel. Surpreendentemente, Ostwald argumentou contra a teoria atômica da matéria e não aceitou a realidade dos átomos e moléculas até 1908. Ostwald, van't Hoff, Gibbs e Arrhenius são geralmente considerados como os fundadores da físico-química. (No romance de Sinclair Lewis, em 1925, *Arrowsmith*, o personagem Max Gottlieb, um professor da faculdade de medicina, proclama que a "Físico-química é poder, é exatidão, é a vida.")

Em seus primeiros anos, a pesquisa em físico-química foi feita principalmente em nível macroscópico. Com a descoberta das leis da mecânica quântica em 1925-1926, a ênfase começou a mudar para o nível molecular. (O *Journal of Chemical Physics* foi fundado em 1933 em reação à recusa dos editores do *Journal of Physical Chemistry* em publicar artigos teóricos.) Atualmente, o poder da físico-química aumentou muito através de técnicas experimentais que estudam as propriedades e os processos em nível molecular e por computadores rápidos que (*a*) processam e analisam dados de experimentos de espectroscopia e de cristalografia de raios X, (*b*) calculam com precisão as propriedades de moléculas que não são muito grandes, e (*c*) realizam simulações com centenas de moléculas.

Atualmente, o prefixo *nano* é amplamente utilizado em termos como nanociência, nanotecnologia, nanomateriais, nanoescala etc. Um *sistema em nanoescala* (ou *nanoscópico*) é um sistema com no mínimo uma dimensão na faixa de 1 a 100 nm, onde 1 nm $= 10^{-9}$ m. (Diâmetros atômicos são normalmente de 0,1 a 0,3 nm.) Um sistema em nanoescala geralmente contém milhares de átomos. As propriedades intensivas de um sistema em nanoescala dependem em geral do seu tamanho e diferem muito das de um sistema macroscópico de mesma composição. Por exemplo, ouro sólido macroscópico é amarelo, é um bom condutor elétrico, funde a 1336 K, e é quimicamente inerte; entretanto, nanopartículas de ouro de raio igual a 2,5 nm fundem a 930 K, e catalisam muitas reações; nanopartículas de ouro de raio igual a 100 nm são rosa forte, de raio igual a 20 nm são vermelho, e de raio igual a 1 nm são laranja; partículas de ouro com raio igual a 1 nm ou menor são isolantes elétricos. O termo *mesoscópico* é algumas vezes utilizado para sistemas maiores do que nanoscópico, mas menores do que macroscópico. Assim, temos os níveis de tamanho progressivamente maiores: atômico → nanoscópico → mesoscópico → macroscópico.

1.2 TERMODINÂMICA

Termodinâmica

Começamos o nosso estudo da físico-química com a termodinâmica. **Termodinâmica** (das palavras gregas para "calor" e "potência") é o estudo do calor, trabalho, energia e as mudanças que eles provocam nos estados dos sistemas. Em um sentido amplo, a termodinâmica estuda as relações entre as propriedades macroscópicas de um sistema. Uma propriedade fundamental na termodinâmica é a temperatura, e a termodinâmica é algumas vezes definida como o estudo da relação da temperatura com as propriedades macroscópicas da matéria.

Estudaremos a **termodinâmica de equilíbrio**, que trata de sistemas em equilíbrio. (A **termodinâmica irreversível** trata de sistemas que não estão em equilíbrio e com a velocidade dos processos.) A termodinâmica de equilíbrio é uma ciência macroscópica e é independente de quaisquer teorias sobre a estrutura molecular. Estritamente falando, a palavra "molécula" não faz parte do vocabulário da termodinâmica. Entretanto, não adotaremos uma atitude purista e frequentemente usaremos conceitos moleculares para nos ajudar a entender a termodinâmica. A termodinâmica não se aplica a sistemas que contêm somente poucas moléculas; um sistema tem que conter muitas moléculas para que possa ser tratado termodinamicamente. O termo "termodinâmica" neste livro sempre significará termodinâmica de equilíbrio.

Sistemas Termodinâmicos

A parte macroscópica do universo sob estudo na termodinâmica é chamada de **sistema**. As partes do universo que podem interagir com o sistema são denominadas **vizinhanças.**

Por exemplo, para estudar a pressão de vapor da água em função da temperatura, podemos colocar um recipiente de água fechado (com todo o ar evacuado) em um banho em temperatura constante e conectar um manômetro ao recipiente para medir a pressão (Fig. 1.2). Aqui, o sistema consiste na água líquida e no vapor d'água no recipiente, e as vizinhanças são o banho em temperatura constante e o mercúrio no manômetro.

Um **sistema aberto** é aquele onde pode ocorrer a transferência de matéria entre o sistema e as vizinhanças. Um **sistema fechado** é aquele onde não pode ocorrer nenhuma transferência de matéria entre o sistema e as vizinhanças. Um **sistema isolado** é aquele que não interage de nenhuma maneira com as suas vizinhanças. Um sistema isolado obviamente é um sistema fechado, mas nem todo sistema fechado é isolado. Por exemplo, na Fig. 1.2, o sistema constituído por água líquida mais vapor d'água no recipiente fechado é um sistema fechado (pois nenhuma matéria pode entrar ou sair), mas não é isolado (pois ele pode ser aquecido ou resfriado pelo banho das vizinhanças e pode ser comprimido ou expandido pelo mercúrio). Para um sistema isolado, nem matéria nem energia podem ser transferidas entre o sistema e as vizinhanças. Para um sistema fechado, a energia, mas não a matéria, pode ser transferida entre o sistema e as vizinhanças. Para um sistema aberto, tanto a matéria como a energia podem ser transferidas entre o sistema e as vizinhanças.

Um sistema termodinâmico é aberto ou fechado e está isolado ou não isolado. Mais frequentemente, vamos lidar com sistemas fechados.

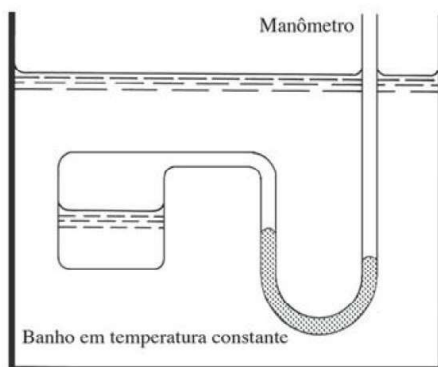
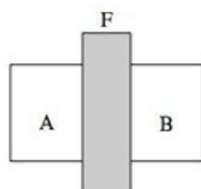



Figura 1.2

Um sistema termodinâmico e suas vizinhanças.

Fronteiras

Um sistema pode ser separado das vizinhanças por várias espécies de fronteiras. (Na Fig. 1.2, o sistema está separado do banho pelas paredes do recipiente.) Uma fronteira pode ser **rígida** ou **não rígida** (móvel). Uma fronteira pode ser **permeável** ou **impermeável**, onde "impermeável" significa que a fronteira não permite que nenhuma matéria passe através dela. Finalmente, uma fronteira pode ser **adiabática** ou **não adiabática**. Em linguagem simples, uma parede adiabática é aquela que não conduz nenhum calor, enquanto uma parede não adiabática conduz calor. Entretanto, ainda não definimos calor e, portanto, para ter um desenvolvimento logicamente correto da termodinâmica, as fronteiras adiabática e não adiabática têm que ser definidas sem referência ao calor. Isto será feito a seguir.

Admita que tenhamos dois sistemas A e B separados e em cada um deles observa-se que as propriedades são constantes com o tempo. Fazemos então A e B entrarem em contato através de uma fronteira rígida e impermeável (Fig. 1.3). Se, independente dos valores iniciais das propriedades de A e B, não observamos nenhuma mudança nos valores dessas propriedades (por exemplo, pressões, volumes) com o tempo, então a fronteira que separa A e B é dita **adiabática**. Se observarmos mudanças nas propriedades de A e B com o tempo quando eles entram em contato via uma fronteira rígida e impermeável, então esta fronteira é denominada **não adiabática** ou **condutora térmica**. (Como um adendo, quando dois sistemas em temperaturas diferentes entram em contato através de uma fronteira condutora térmica, calor flui do sistema mais quente para o sistema mais frio, mudando, portanto, as temperaturas e outras propriedades dos dois sistemas; com uma fronteira adiabática, qualquer diferença de temperatura é mantida. Uma vez que calor e temperatura ainda não foram definidos, estes comentários estão logicamente fora do lugar, mas eles foram incluídos para tornar claras as definições de fronteiras adiabática e condutora térmica.) Uma fronteira adiabática é uma idealização, mas ela pode ser aproximada, por exemplo, pelas paredes duplas de um frasco de Dewar ou uma garrafa térmica, que estão separadas por um pequeno vácuo.

Figura 1.3

Os sistemas A e B estão separados pela fronteira F.

Na Fig. 1.2, as paredes do recipiente (que constituem a fronteira entre o sistema e as vizinhanças) são impermeáveis (para manter o sistema fechado) e são termicamente condutoras (para permitir que a temperatura do sistema se iguale à temperatura do banho nas vizinhanças). As paredes do recipiente são essencialmente rígidas, mas se a interface entre o vapor d'água e o mercúrio no manômetro é considerada como sendo uma "fronteira", então esta fronteira é móvel. Frequentemente vamos nos deparar com um sistema que é separado de suas vizinhanças por um pistão, que atua como uma fronteira móvel.

Um sistema envolvido por uma fronteira rígida, impermeável e adiabática não pode interagir com as vizinhanças e está isolado.

Equilíbrio

A termodinâmica de equilíbrio trata de sistemas em **equilíbrio**. Um sistema isolado está em equilíbrio quando suas propriedades macroscópicas permanecem constantes com o tempo. Um sistema não isolado está em equilíbrio quando as duas condições vistas a seguir ocorrem: (*a*) As propriedades macroscópicas do sistema permanecem constantes com o tempo; (*b*) a remoção do sistema do contato com as suas vizinhanças não provoca alteração nas propriedades do sistema. Se a condição (*a*) ocorre, mas (*b*) não ocorre, o sistema está em um *estado estacionário* (permanente). Um exemplo de um estado estacionário é um cilindro metálico em contato em uma extremidade com um objeto grande a 50°C e em contato na outra extremidade com um objeto grande a 40°C. Depois de suficiente tempo decorrido, o cilindro metálico satisfaz à condição (*a*); um gradiente de temperatura uniforme se desenvolve ao longo do cilindro. Entretanto, se removermos o cilindro do contato com as suas vizinhanças, a temperatura ao longo do cilindro varia até que o cilindro inteiro esteja a 45°C.

O conceito de equilíbrio pode ser dividido em três tipos. Para que exista o **equilíbrio mecânico**, não podem atuar forças desbalanceadas sobre ou dentro do sistema; logo, o sistema não sofre aceleração e não há turbulência dentro do sistema. Para que exista o **equilíbrio material**, nenhuma reação química líquida está ocorrendo no sistema, nem existe nenhuma transferência de matéria de uma parte do sistema para outra ou entre o sistema e suas vizinhanças; as concentrações das substâncias químicas nas várias partes do sistema são constantes no tempo. Para que exista o **equilíbrio térmico** entre um sistema e suas vizinhanças,

não pode haver alteração nas propriedades do sistema nem das vizinhanças quando eles estão separados por uma fronteira condutora térmica. Da mesma forma, podemos inserir uma fronteira condutora térmica entre duas partes de um sistema para testar se as duas partes estão em equilíbrio térmico entre si. Para que exista o equilíbrio termodinâmico, todas as três espécies de equilíbrio têm que estar presentes.

Propriedades Termodinâmicas

Que propriedades a termodinâmica utiliza para caracterizar um sistema em equilíbrio? Claramente a **composição** tem que ser especificada. Isto pode ser feito indicando-se a massa de cada uma das espécies químicas que estão presentes em cada fase. O **volume** V é uma propriedade do sistema. A pressão P é outra variável termodinâmica. A **pressão** é definida como a magnitude da força perpendicular por unidade de área exercida pelo sistema sobre suas vizinhanças:

$$P \equiv F/A \qquad \textbf{(1.1)*}$$

na qual F é a magnitude da força perpendicular exercida sobre uma fronteira de área A. O símbolo ≡ indica uma definição. *Uma equação com uma estrela depois do seu número deverá ser memorizada.* A pressão é um escalar, não um vetor. Para um sistema em equilíbrio mecânico, a pressão ao longo do sistema é uniforme e igual à pressão das vizinhanças. (Estamos ignorando o efeito do campo gravitacional da Terra, que provoca um pequeno aumento na pressão na direção do topo para o fundo do sistema.) Se campos elétricos ou magnéticos externos atuam sobre o sistema, as intensidades dos campos são variáveis termodinâmicas; não consideraremos sistemas com tais campos. Mais tarde, outras propriedades termodinâmicas (por exemplo, temperatura, energia interna, entropia) serão definidas.

Uma propriedade termodinâmica **extensiva** é aquela cujo valor é igual à soma de seus valores para as partes do sistema. Assim, se dividirmos um sistema em partes, a massa do sistema é a soma das massas das partes; massa é uma propriedade extensiva, assim como o volume. Uma propriedade termodinâmica **intensiva** é aquela cujo valor não depende do tamanho do sistema, desde que o sistema tenha um tamanho macroscópico – lembre os sistemas nanoscópicos (Seção 1.1). Massa específica e pressão são exemplos de propriedades intensivas. Podemos considerar uma gota de água ou uma piscina cheia d'água que ambos os sistemas terão a mesma massa específica.

Se cada uma das propriedades intensivas é constante ao longo de um sistema, o sistema é **homogêneo**. Se um sistema não é homogêneo, ele pode consistir em várias partes homogêneas. Uma parte homogênea de um sistema é chamada **fase**. Por exemplo, se o sistema consiste em um cristal de AgBr em equilíbrio com uma solução aquosa de AgBr, o sistema tem duas fases: o AgBr sólido e a solução. Uma fase pode consistir em várias partes desconectadas. Por exemplo, em um sistema constituído de vários cristais de AgBr em equilíbrio com uma solução aquosa, todos os cristais fazem parte da mesma fase. Observe que a definição de uma fase não menciona sólidos, líquidos ou gases. Um sistema pode ser inteiramente líquido (ou inteiramente sólido) e ainda ter mais de uma fase. Por exemplo, um sistema constituído dos líquidos praticamente imiscíveis H_2O e CCl_4 tem duas fases. Um sistema constituído dos sólidos diamante e grafita tem duas fases.

Um sistema que é constituído de duas ou mais fases é **heterogêneo**.

A **massa específica** ρ (rô) de uma fase de massa m e volume V é

$$\rho \equiv m/V \qquad \textbf{(1.2)*}$$

A Fig. 1.4 mostra o gráfico de algumas massas específicas na temperatura e pressão ambientes. Os símbolos s, l e g indicam sólido, líquido e gás, respectivamente.

Figura 1.4

Massas específicas a 25°C e 1 atm. A escala é logarítmica.

Admita que o valor de cada propriedade termodinâmica em um determinado sistema é igual ao valor da correspondente propriedade em um segundo sistema. Diz-se então que os sistemas estão no mesmo **estado termodinâmico**. O estado de um sistema termodinâmico é definido especificando-se os valores de suas propriedades termodinâmicas. Entretanto, não é necessário especificar todas as propriedades para definir o estado. A especificação de um número mínimo de propriedades fixará os valores de todas as outras propriedades. Por exemplo, suponha que temos 8,66 g de H_2O pura a 1 atm (atmosfera) de pressão e a 24°C.

Observa-se que, na ausência de campos externos, todas as propriedades restantes (volume, capacidade calorífica, índice de refração etc.) estão fixadas. (Esta afirmativa ignora a possibilidade de efeitos de superfície, que são considerados no Capítulo 7.) Dois sistemas termodinâmicos, cada um deles consistindo de 8,66 g de H_2O a 24°C e 1 atm, estão no mesmo estado termodinâmico. Experimentos mostram que, para um sistema que consiste em uma única fase, contendo quantidades especificadas de espécies que não reagem, a especificação de duas propriedades termodinâmicas adicionais é geralmente suficiente para determinar o estado termodinâmico, desde que campos externos estejam ausentes e efeitos de superfície sejam desprezíveis.

Um sistema termodinâmico em um dado estado de equilíbrio tem um valor particular para cada propriedade termodinâmica. Essas propriedades são, portanto, denominadas **funções de estado**, já que seus valores são funções do estado do sistema. O valor de uma função de estado depende somente do estado atual de um sistema e não de sua história passada. Não importa se nós conseguimos 8,66 g de água a 1 atm e 24°C através da fusão do gelo e aquecimento da água ou através da condensação do vapor d'água e resfriamento da água.

1.3 TEMPERATURA

Admita que dois sistemas separados por uma fronteira móvel estejam em equilíbrio mecânico um com o outro. Como no equilíbrio mecânico não existem forças desbalanceadas atuando, cada sistema exerce uma força igual e oposta sobre a fronteira de separação. Portanto, cada sistema exerce uma pressão igual sobre esta fronteira. Sistemas em equilíbrio mecânico entre si têm a mesma pressão. O que podemos dizer sobre sistemas que estão em equilíbrio térmico (Seção 1.2) entre si?

Assim como os sistemas em equilíbrio *mecânico* têm uma *pressão* comum, parece plausível que exista alguma propriedade comum aos sistemas que estão em equilíbrio *térmico*. Esta propriedade é o que *definimos* como **temperatura**, simbolizada por θ (teta). Por definição, *dois sistemas em equilíbrio térmico um com o outro têm a mesma temperatura; dois sistemas que não estão em equilíbrio térmico têm temperaturas diferentes.*

Embora tenhamos afirmado a existência da temperatura como uma função de estado termodinâmica que determina se existe ou não equilíbrio térmico entre sistemas, precisamos de evidência experimental de que realmente existe tal função de estado. Admita que os sistemas A e B estão em equilíbrio térmico um com o outro quando entram em contato através de uma fronteira condutora térmica. Além disso, admita que os sistemas B e C também estão em equilíbrio térmico um com o outro. Por nossa definição de temperatura, atribuímos a mesma temperatura para A e B ($\theta_A = \theta_B$) e a mesma temperatura para B e C ($\theta_B = \theta_C$). Portanto, os sistemas A e C têm a mesma temperatura ($\theta_A = \theta_C$), e esperamos que A e C estejam em equilíbrio térmico quando estiverem em contato através de uma fronteira condutora térmica. Se A e C não estivessem em equilíbrio térmico entre si, então a nossa definição de temperatura não seria válida. Experimentalmente é um fato que:

Dois sistemas que estão em equilíbrio térmico com um terceiro, estão em equilíbrio térmico entre si.

Esta generalização da experiência é *a lei zero da termodinâmica*. Ela é chamada deste modo porque somente depois que a primeira, a segunda e a terceira lei da termodinâmica foram formuladas é que se chegou à conclusão de que a lei zero é necessária para o desenvolvimento da termodinâmica. Além disso, um enunciado da lei zero precede logicamente os outros três. A lei zero nos permite afirmar que a temperatura existe como uma função de estado.

Tendo definido a temperatura, como nós a medimos? Naturalmente, você está familiarizado com o processo de pôr um termômetro de mercúrio líquido em contato com um sistema, esperando até que a mudança de volume do mercúrio cesse (indicando que o equilíbrio térmico entre o termômetro e o sistema foi alcançado), e lendo a escala do termômetro. Vamos analisar o que está sendo feito neste caso.

Para montar uma escala de temperatura, escolhemos um sistema de referência *r*, que chamamos de **termômetro**. Por simplicidade, escolhemos que *r* seja homogêneo com composição e pressão constantes. Além disso, queremos que a substância do termômetro sempre se

expanda quando for aquecida. Esta exigência assegura que em uma pressão constante o estado do sistema r será definido exclusivamente pelo volume do termômetro r – dois estados de r com volumes diferentes a pressão constante não estarão em equilíbrio térmico e têm que ter associadas temperaturas diferentes. A água líquida é inadequada para um termômetro, pois quando é aquecida a 1 atm se contrai em temperaturas abaixo de 4°C e se expande acima de 4°C (Fig. 1.5). A água a 1 atm e 3°C tem o mesmo volume que a água a 1 atm e 5°C, de modo que o volume d'água não pode ser usado para medir a temperatura. O mercúrio líquido sempre se expande quando é aquecido, de modo que vamos escolher uma quantidade fixa de mercúrio líquido a 1 atm de pressão como nosso termômetro.

Figura 1.5

Volume de 1 g de água a 1 atm em função da temperatura. Abaixo de 0°C, a água está super-resfriada (Seção 7.4).

Associamos agora um valor numericamente diferente da temperatura θ a cada volume V_r diferente do termômetro r. O modo de fazer isto é arbitrário. A abordagem mais simples é considerar θ como uma função linear de V_r. Portanto, *definimos* a temperatura como sendo $\theta \equiv aV_r + b$, em que V_r é o volume de uma quantidade fixa de mercúrio na pressão de 1 atm e a e b são constantes, com a sendo positiva (de modo que estados que estão mais quentes terão valores de θ maiores). Uma vez que a e b são especificados, uma medida do volume do termômetro V_r fornece a sua temperatura θ.

O mercúrio para o nosso termômetro é colocado em um recipiente de vidro que consiste em um bulbo conectado a um tubo estreito. Seja A a área da seção reta do tubo e l o comprimento até onde o mercúrio ascende no tubo. O volume de mercúrio é igual à soma dos volumes de mercúrio no bulbo e no tubo, assim

$$\theta \equiv aV_r + b = a(V_{\text{bulbo}} + Al) + b = aAl + (aV_{\text{bulbo}} + b) \equiv cl + d \qquad (1.3)$$

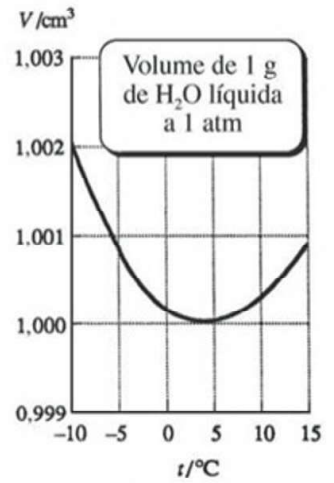
no qual c e d são constantes definidas como $c \equiv aA$ e $d \equiv aV_{\text{bulbo}} + b$.

Para fixar c e d, definimos a temperatura de equilíbrio entre o gelo puro e a água líquida saturada com ar dissolvido a 1 atm de pressão como 0°C (grau celsius), e definimos a temperatura de equilíbrio entre a água líquida pura e o vapor d'água a 1 atm de pressão (ponto de ebulição normal da água) como 100°C. Estes pontos são chamados o *ponto do gelo* e o *ponto do vapor*. Como a nossa escala é linear com o comprimento da coluna de mercúrio, marcamos 100 intervalos iguais entre 0°C e 100°C e estendemos as marcas para cima e para baixo dessas temperaturas.

Tendo então um termômetro, podemos encontrar a temperatura de qualquer sistema B. Para fazer isso, colocamos o sistema B em contato com o termômetro, esperamos até que o equilíbrio térmico seja alcançado, e então lemos a temperatura do termômetro na escala graduada. Considerando que B está em equilíbrio térmico com o termômetro, a temperatura de B é igual àquela do termômetro.

Observe o modo arbitrário como definimos nossa escala. Esta escala depende das propriedades de expansão de uma substância particular, o mercúrio líquido. Se tivéssemos escolhido o etanol em vez de mercúrio como o fluido do termômetro, as temperaturas na escala do etanol seriam levemente diferentes daquelas na escala do mercúrio. Além disso, não existe neste momento nenhuma razão, além da simplicidade, para escolher uma relação linear entre a temperatura e o volume de mercúrio. Poderíamos também ter escolhido θ variar de acordo com $aV_r^2 + b$. A temperatura é um conceito fundamental da termodinâmica, e naturalmente sentimos que ela deva ser formulada menos arbitrariamente. Alguma arbitrariedade será removida na Seção 1.5, onde a escala de temperatura com base no gás ideal é definida. Finalmente, na Seção 3.6 devemos definir a escala de temperatura mais fundamental, a escala termodinâmica. A escala Celsius do mercúrio definida nesta seção não está sendo usada atualmente no meio científico, mas devemos usá-la até que tenhamos definido uma escala melhor na Seção 1.5.

Sejam A e B sistemas que tenham a mesma temperatura ($\theta_A = \theta_B$), e B e C sistemas que tenham temperaturas diferentes ($\theta_B \neq \theta_C$). Admita que tenhamos construído uma segunda escala de temperatura usando um fluido diferente para nosso termômetro e assinalado valores de temperatura de uma maneira diferente. Embora os valores numéricos das temperaturas dos sistemas A, B e C na segunda escala sejam diferentes daqueles na primeira escala de temperatura, segue-se da lei zero que na segunda escala, os sistemas A e B ainda terão a mesma temperatura, e que os sistemas B e C terão temperaturas diferentes. Assim, embora valores numéricos de qualquer escala de temperatura sejam arbitrários, a lei zero nos asse-

gura que a escala de temperatura cumprirá sua função de mostrar se ou dois sistemas estão em equilíbrio térmico ou não.

Como praticamente todas as propriedades físicas mudam com a temperatura, outras propriedades além do volume podem ser usadas para medir a temperatura. Com um *termômetro de resistência*, medimos a resistência elétrica de um fio metálico. Um *termistor* (que é usado em um termômetro digital para verificar a febre) é baseado na dependência entre a resistência elétrica e a temperatura de um óxido metálico semicondutor. Um *termopar* envolve a dependência entre a diferença de potencial elétrico de dois metais diferentes em contato e a temperatura (Fig. 13.4). Temperaturas muito altas podem ser medidas com um *pirômetro ótico*, que examina a luz emitida por um sólido aquecido. A intensidade e a distribuição de frequência dessa luz dependem da temperatura (Fig. 17.1*b*), e isto permite que temperatura do sólido seja encontrada (veja *Quinn*, Capítulo 7; referências com o nome do autor em itálico são apresentadas na Bibliografia).

A temperatura é uma propriedade abstrata que não é medida diretamente. Ao invés, medimos experimentalmente alguma outra propriedade (por exemplo, volume, resistência elétrica, radiação emitida) cujo valor depende da temperatura e (usando a definição da escala da temperatura e a calibração da propriedade medida experimentalmente naquela escala) obtemos um valor da temperatura a partir da propriedade medida.

A termodinâmica é uma ciência macroscópica e não explica o significado molecular da temperatura. Veremos na Seção 14.3 que o aumento da temperatura corresponde ao aumento da energia cinética molecular média, desde que a escala de temperatura seja escolhida para mostrar temperaturas mais elevadas para estados mais aquecidos.

O conceito de temperatura não se aplica a um único átomo, e o tamanho mínimo do sistema para o qual uma temperatura pode ser assinalada não é claro. Um cálculo da mecânica estatística para um modelo de sistema muito simples indicou que temperatura pode não ser um conceito significativo para alguns sistemas nanoscópicos [M. Hartmann, *Contemporary Physics,* **47**, 89 (2006); X. Wang et al., *Am. J. Phys.,* **75**, 431 (2007)].

1.4 O MOL

Agora, revemos o conceito do mol que é usado na termodinâmica química.

A razão entre a massa média de um átomo de um elemento e a massa de algum padrão escolhido é denominada **massa atômica** ou **massa atômica relativa** A_r daquele elemento (o r indicando "relativo"). O padrão usado desde 1961 é $\frac{1}{12}$ vezes a massa do isótopo ^{12}C. A massa atômica do ^{12}C é, portanto, exatamente 12, por definição. A razão entre a massa média de uma molécula de uma substância e $\frac{1}{12}$ vezes a massa de um átomo de ^{12}C é chamada **massa molecular** ou **massa molecular média** M_r daquela substância. Dizer que a massa molecular da H_2O é 18,015 significa que uma molécula de água tem em média 18,015/12 vezes a massa de um átomo de ^{12}C. Dizemos "em média" reconhecendo a existência de isótopos de H e O de ocorrência natural. Uma vez que massas atômica e molecular são massas *relativas*, estas "massas" são números adimensionais. Para um composto iônico, a massa de uma fórmula unitária substitui a massa de uma molécula na definição da massa molecular. Assim, dizemos que a massa molecular do NaCl é 58,443, embora não existam moléculas individuais de NaCl em um cristal de NaCl.

O número de átomos de ^{12}C em exatamente 12 g de ^{12}C é denominado **número de Avogadro**. Experimentalmente (Seção 18.2) obtemos $6{,}02 \times 10^{23}$ como o valor do número de Avogadro. O número de Avogadro de átomos de ^{12}C tem uma massa exatamente de 12 g. Qual é a massa do número de Avogadro de átomos de hidrogênio? A massa atômica do hidrogênio é 1,0079, de modo que cada átomo de H tem uma massa 1,0079/12 vezes a massa de um átomo de ^{12}C. Como temos o mesmo número de átomos de H e ^{12}C, a massa total do hidrogênio é 1,0079/12 vezes a massa total dos átomos de ^{12}C, ou seja, (1,0079/12) (12 g) = 1,0079 g; esta massa em gramas é numericamente igual à massa atômica do hidrogênio. O mesmo raciocínio mostra que o número de Avogadro de átomos de qualquer elemento tem uma massa de A_r gramas, no qual A_r é a massa atômica do elemento. Semelhantemente, o número de Avogadro de moléculas de uma substância cuja massa molecular é M_r será uma massa de M_r gramas.

A massa média de um átomo ou molécula é denominada **massa atômica** ou **massa molecular**. Massas moleculares são normalmente expressas em **unidades de massa atômica** (u), na qual 1 u é um sobre doze da massa de um átomo de ^{12}C. Com esta definição, a massa atômica do C é 12,011 u e a massa molecular da H_2O é 18,015 u. Como 12 g de ^{12}C contém $6{,}02 \times 10^{23}$ átomo, a massa de átomo de ^{12}C é $(12\ g)/(6{,}02 \times 10^{23})$ e $1\ u = (1\ g)/(6{,}02 \times 10^{23}) = 1{,}66 \times 10^{-24}$ g. O valor de 1 u é chamado de 1 dalton pelos bioquímicos, que expressam massas moleculares em unidades de daltons.

Um **mol** de uma substância qualquer é definido como uma quantidade daquela substância que contém o número de Avogadro de entidades elementares. Por exemplo, um mol de átomos de hidrogênio contém $6{,}02 \times 10^{23}$ átomos de H; um mol de moléculas de água contém $6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas de H_2O. Mostramos anteriormente nesta seção que, se $M_{r,i}$ é a massa molecular da espécie i, então a massa de 1 mol da espécie i é igual a $M_{r,i}$ gramas. A massa por mol de uma substância pura é denominada **massa molar** M. Por exemplo, para a H_2O, $M = 18{,}015$ g/mol. A massa molar da substância i é

$$M_i = \frac{m_i}{n_i} \tag{1.4}^*$$

na qual m_i é a massa da substância i em uma amostra e n_i é o número de mols de i na amostra. A massa molar M_i e a massa molecular $M_{r,i}$ de i estão relacionadas por $M_i = M_{r,i} \times 1$ g/mol, onde $M_{r,i}$ é um número adimensional.

Na Eq. (1.4), n_i foi chamado "o número de mols" da espécie i. No sentido exato, isto está incorreto. Nas unidades do SI oficialmente recomendadas (Seção 2.1), a **quantidade de substância** (também chamada **quantidade química**) é considerada como uma das grandezas físicas fundamentais (juntamente com a massa, o comprimento, o tempo etc.), e a unidade desta grandeza física é o mol, cuja abreviatura também é mol. Assim como a unidade do SI de massa é o quilograma, a unidade do SI da quantidade de substância é o mol. Da mesma forma que o símbolo m_i é usado para a massa da substância i, o símbolo n_i indica a quantidade de substância i. A grandeza m_i não é um número puro, mas é um número vezes uma unidade de massa; por exemplo, m_i pode ser 4,18 kg (4,18 quilogramas). Igualmente, n_i não é número puro, mas é um número vezes uma unidade de quantidade de substância; por exemplo, n_i pode ser 1,26 mol. Assim, o enunciado correto é que n_i é a quantidade de substância i. O número de mols de i é um número puro e igual a n_i/mol, pois n_i tem um fator de 1 mol incluído nele próprio.

Como o número de Avogadro é o número de moléculas em um mol, o número de moléculas N_i da espécie i em um sistema é

$$N_i = (n_i/\text{mol}) \cdot (\text{número de Avogadro})$$

no qual n_i/mol é o número de mols da espécie i no sistema. A grandeza (número de Avogadro)/mol é denominada de **constante de Avogadro** N_A. Temos

$$N_i = n_i N_A \qquad \text{em que } N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \tag{1.5}^*$$

O número de Avogadro é um número puro, enquanto a constante de Avogadro N_A tem unidades de mol^{-1}.

A Eq. (1.5) se aplica a qualquer conjunto de entidades elementares, sejam elas átomos, moléculas, íons, radicais, elétrons, fótons etc. Escrita na forma $n_i = N_i/N_A$, a Eq. (1.5) fornece a definição da quantidade de substância n_i da espécie i. Nesta equação, N_i é o número de entidades elementares da espécie i.

Se um sistema contém n_i mols da espécie química i e se n_{tot} é o número total de mols de todas as espécies presentes, então a **fração molar** x_i da espécie i é

$$x_i \equiv n_i/n_{tot} \tag{1.6}^*$$

A soma das frações molares de todas as espécies é igual a 1; $x_1 + x_2 + \cdots = n_1/n_{tot} + n_2/n_{tot} + \cdots = (n_1 + n_2 + \cdots)/n_{tot} = n_{tot}/n_{tot} = 1$.

1.5 GASES IDEAIS

As leis da termodinâmica são gerais e não se referem à natureza específica do sistema sob estudo. Antes de estudar essas leis, descreveremos as propriedades de um tipo particular de

sistema, chamado de gás ideal. E então seremos capazes de ilustrar a aplicação das leis da termodinâmica a um sistema de gás ideal. Gases ideais também fornecem a base para uma escala mais fundamental de temperatura do que a escala do mercúrio líquido da Seção 1.3.

Lei de Boyle

Boyle investigou a relação entre a pressão e o volume dos gases em 1662 e encontrou que, para uma quantidade constante de gás mantido a uma temperatura fixa, P e V são inversamente proporcionais:

$$PV = k \qquad \theta, m \text{ constantes} \tag{1.7}$$

na qual k é uma constante e m é massa de gás. Investigações cuidadosas mostram que a lei de Boyle é válida só aproximadamente para os gases reais, com desvios da lei que se aproximam de zero no limite de pressão zero. A Fig. 1.6*a* mostra algumas curvas observadas de P contra V para 28 g de N_2 em duas temperaturas. A Fig. 1.6*b* mostra um gráfico de PV contra P para 28 g de N_2. Observe que PV fica aproximadamente constante em baixas pressões (abaixo de 10 atm) e os desvios significativos da lei de Boyle em altas pressões.

Observe como os eixos na Fig. 1.6 estão assinalados. A grandeza P é igual a um número puro vezes uma unidade; por exemplo, P pode ser 4,0 atm = 4,0 × 1 atm. Portanto, P/atm (onde a barra significa "dividido por") é um número puro e as escalas sobre os eixos são marcadas com números puros. Se P = 4,0 atm, então P/atm = 4,0. (Se uma coluna em uma tabela é assinalada como 10^3P/atm, então uma entrada de 5,65 nesta coluna significa que $10^3P/\text{atm} = 5{,}65$ e uma simples resolução algébrica dá $P = 5{,}65 \times 10^{-3}$ atm.)

A lei de Boyle é compreensível a partir da imagem de um gás consistindo em um número enorme de moléculas que se movem essencialmente independentemente umas das outras. A pressão exercida pelo gás é devido ao impacto das moléculas com as paredes. Uma diminuição em volume faz com que as moléculas colidam com as paredes mais frequentemente, portanto, aumentando a pressão. Deduziremos a lei de Boyle a partir do comportamento das moléculas no Capítulo 14, partindo de um modelo do gás como sendo constituído de partículas pontuais que não interagem. Na realidade, as moléculas de um gás exercem forças umas sobre as outras, de modo que a lei de Boyle não é exatamente válida. No limite de massa específica zero (alcançado quando a pressão vai a zero ou quando a temperatura vai para o infinito), as moléculas do gás estão infinitamente afastadas umas das outras, as forças entre as moléculas tornam-se zero e a lei de Boyle é obedecida exatamente. Dizemos que o gás torna-se **ideal** no limite de massa específica zero.

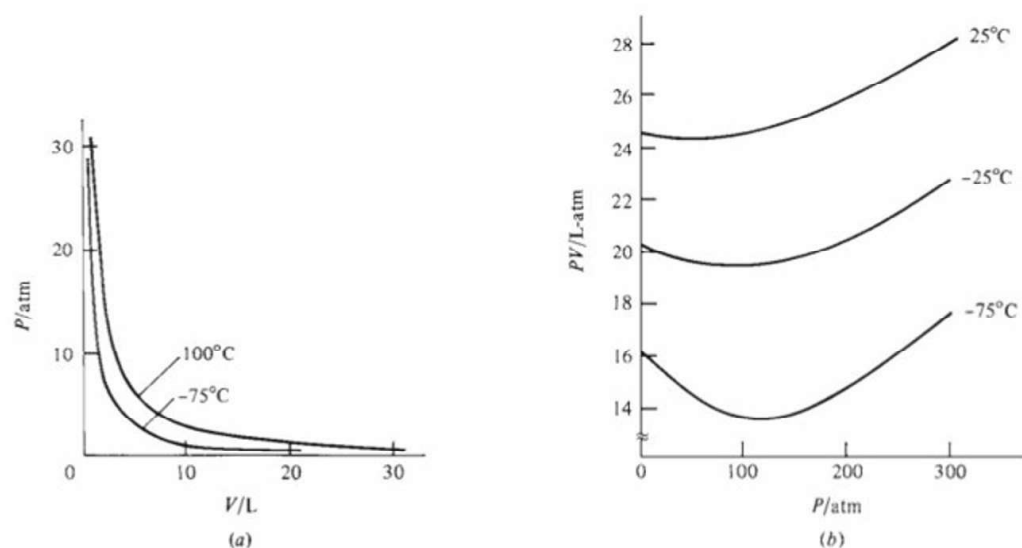



Figura 1.6

Gráficos de (*a*) P contra V e (*b*) PV contra P para 1 mol do gás N_2 a temperatura constante.

Unidades da Pressão e do Volume

A partir da definição $P \equiv F/A$ [Eq. (1.1)], a pressão tem as dimensões de força dividida por área. No SI (Seção 2.1), suas unidades são newton por metro quadrado (N/m^2), também chamado de **pascal** (Pa):

$$1 \text{ Pa} \equiv 1 \text{ N/m}^2 \qquad \textbf{(1.8)}^*$$

Como 1 m^2 é uma área muito grande, o pascal é uma unidade de pressão inconvenientemente pequena, e seus múltiplos, o quilopascal (kPa) e o megapascal (MPa), são frequentemente usados: 1 kPa $\equiv 10^3$ Pa e 1 MPa $= 10^6$ Pa.

Os químicos costumam usar outras unidades. Um **torr** (ou 1 mmHg) é a pressão exercida a 0°C por uma coluna de mercúrio com um milímetro de altura quando a aceleração da gravidade tem o valor padrão $g = 980{,}665$ cm/s². A força para baixo exercida pelo mercúrio é igual a sua massa m vezes g. Assim, uma coluna de mercúrio de altura h, massa m, área da seção reta A, volume V e massa específica ρ exerce pressão P dada por

$$P = F/A = mg/A = \rho Vg/A = \rho Ahg/A = \rho gh \qquad (1.9)$$

A massa específica do mercúrio a 0°C e 1 atm é 13,5951 g/cm³. Convertendo esta massa específica para kg/m³ e usando (1.9) com $h = 1$ mm, temos

$$1 \text{ torr} = \left(13{,}5951 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)\left(\frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}}\right)\left(\frac{10^2 \text{ cm}}{1 \text{ m}}\right)^3 (9{,}80665 \text{ m/s}^2)(10^{-3} \text{ m})$$

$$1 \text{ torr} = 133{,}322 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = 133{,}322 \text{ N/m}^2 = 133{,}322 \text{ Pa}$$

pois, 1 N = 1 kg m s^{-2} [Eq. (2.7)]. Uma **atmosfera** (atm) é definida como exatamente 760 torr:

$$1 \text{ atm} \equiv 760 \text{ torr} = 1{,}01325 \times 10^5 \text{ Pa} \qquad (1.10)$$

Outra unidade de pressão muito usada é o **bar:**

$$1 \text{ bar} \equiv 10^5 \text{ Pa} = 0{,}986923 \text{ atm} = 750{,}062 \text{ torr} \qquad (1.11)$$

O bar é um pouco menor do que 1 atm. A aproximação

$$1 \text{ bar} \approx 750 \text{ torr} \qquad \textbf{(1.12)}^*$$

será em geral suficientemente exata para os nossos propósitos. Veja a Fig. 1.7.

Unidades comuns de volume são centímetro cúbico (cm³), decímetro cúbico (dm³), metro cúbico (m³) e litro (L ou l). O **litro** é definido como sendo exatamente igual a 1000 cm³. Um litro é igual a 10^3 cm³ $= 10^3(10^{-2}$ m$)^3 = 10^{-3}$ m³ $= (10^{-1}$ m$)^3 = 1$ dm³, sendo que um decímetro (dm) é igual a 0,1 m

$$1 \text{ litro} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3 \qquad \textbf{(1.13)}^*$$

Figura 1.7

Unidades de pressão. A escala é logarítmica.

Lei de Charles

Charles (1787) e Gay-Lussac (1802) mediram a expansão térmica dos gases e encontraram um aumento linear de volume com a temperatura (medido experimentalmente na escala Celsius de mercúrio) a pressão constante e para uma quantidade fixa de gás:

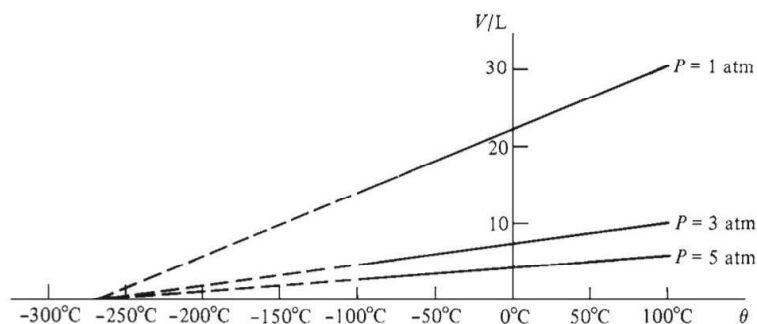
$$V = a_1 + a_2\theta \qquad P, m \text{ constantes} \qquad (1.14)$$

na qual a_1 e a_2 são constantes. Por exemplo, a Fig. 1.8 mostra a relação observada entre V e θ para 28 g de N_2 em algumas pressões. Observe a linearidade aproximada das curvas que correspondem a baixas pressões. O significado da lei de Charles é simplesmente que as expansões térmicas dos gases e do mercúrio líquido são muito semelhantes. A explicação molecular da lei de Charles reside no fato de que um aumento na temperatura significa que as moléculas estão se movendo mais rápido e colidindo mais forte e mais frequentemente com as paredes. Portanto, o volume tem que aumentar se a pressão permanece constante.

A Escala de Temperatura Absoluta do Gás Ideal

A lei de Charles (1.14) é obedecida mais exatamente no limite de pressão zero, mas mesmo neste limite, gases ainda mostram pequenos desvios da Eq. (1.14). Esses desvios são devi-

Figura 1.8

Curvas do volume contra a temperatura Celsius para 1 mol do gás N_2 a pressão constante.

do às pequenas diferenças entre o comportamento da expansão térmica dos gases ideais e do mercúrio líquido, que é a base para a escala de temperatura θ. Entretanto, no limite de pressão zero, os desvios da lei de Charles são os *mesmos* para diferentes gases. No limite de pressão zero, todos os gases mostram o mesmo comportamento temperatura contra volume a pressão constante.

A extrapolação em baixa pressão das curvas V contra θ do N_2 na Fig. 1.8 para baixas temperaturas mostra que todas elas interceptam o eixo θ no mesmo ponto, aproximadamente –273° na escala Celsius do mercúrio. Além disso, a extrapolação destas curvas para qualquer gás, não apenas para o N_2, mostra que elas interceptam o eixo θ em $-273°$. Nesta temperatura, prevê-se que qualquer gás ideal tem volume zero. (Naturalmente, o gás será liquefeito antes que esta temperatura seja alcançada e a lei de Charles não será mais obedecida.)

Conforme observado, todos os gases têm o mesmo comportamento temperatura contra volume no limite de pressão zero. Portanto, para obter uma escala de temperatura que é independente das propriedades de qualquer substância, definiremos uma escala de temperatura T do gás ideal impondo a restrição de que o comportamento T contra V de um gás é exatamente linear (isto é, obedece à lei de Charles exatamente) no limite de pressão zero. Além disso, como parece provável que a temperatura na qual é previsto que um gás ideal tem um volume zero possa ter também um significado fundamental, consideraremos que o zero da nossa escala de temperatura do gás ideal coincide com a temperatura em que volume é zero. Portanto, definimos a **temperatura absoluta do gás ideal** T pela restrição que a relação $T \equiv BV$ será exatamente válida no limite de pressão zero, onde B é uma constante para uma quantidade fixa de gás a P constante, e onde V é o volume do gás. Qualquer gás pode ser usado.

Para completar a definição, especificamos B escolhendo um ponto de referência fixo e assinalando sua temperatura. Em 1954 chegou-se a um acordo internacional em usar o ponto triplo (tr) da água como ponto de referência e definir a temperatura absoluta T_{tr} neste ponto triplo como sendo exatamente 273,16 K. O K representa a unidade de temperatura absoluta, o **kelvin**, antigamente chamado de grau Kelvin (°K). (O *ponto triplo* da água é a temperatura em que água líquida pura, gelo e vapor d'água estão juntos em equilíbrio.) No ponto triplo da água, temos $273{,}16 \text{ K} \equiv T_{tr} = BV_{tr}$, e $B = (273{,}16 \text{ K})/V_{tr}$, no qual V_{tr} é o volume de gás a T_{tr}. Portanto, a equação $T \equiv BV$ que define a escala de temperatura absoluta do gás ideal torna-se

$$T \equiv (273{,}16 \text{ K}) \lim_{P \to 0} \frac{V}{V_{tr}} \qquad P, m \text{ constantes} \tag{1.15}$$

Figura 1.9

Curvas do termômetro a gás a pressão constante para medir o ponto normal de ebulição (pneb) da H_2O. A extrapolação dá $V_{pneb}/V_{tr} = 1{,}36595_5$, de modo que $T_{pneb} = 1{,}36595_5(273{,}16 \text{ K}) = 373{,}124 \text{ K} = 99{,}974°\text{C}$.

Como o limite $P \to 0$ é obtido em (1.15)? Consideramos uma quantidade fixa do gás em alguma pressão P, por exemplo, 200 torr. Este gás é colocado em equilíbrio térmico com o objeto, cuja temperatura T deseja-se medir, mantendo P constante em 200 torr e medindo o volume V do gás. O termômetro a gás é colocado então em equilíbrio térmico com uma célula de ponto triplo da água a 273,16 K, mantendo a P do gás em 200 torr e medindo V_{tr}. A razão V/V_{tr} é então calculada para $P = 200$ torr. A seguir, a pressão do gás é reduzida para, por exemplo, 150 torr, e o volume de gás, nesta pressão, é medido na temperatura T e a 273,16 K; isto fornece a razão V/V_{tr} em $P = 150$ torr. As operações são repetidas sucessivamente em pressões mais baixas, fornecendo outras razões V/V_{tr}. É feito então o gráfico dessas razões contra P, e a curva é extrapolada para $P = 0$ para dar o limite de V/V_{tr} (veja a

Fig. 1.9). A multiplicação deste limite por 273,16 K dá então a temperatura absoluta T do objeto. Na prática, um termômetro a volume de gás constante é mais fácil de usar do que um a pressão constante; neste caso, V/V_{tr} a P constante em (1.15) é substituído por P/P_{tr} a V constante.

Medidas exatas da temperatura de um objeto com um termômetro de gás ideal são tediosas e este termômetro não é útil para trabalho de laboratório no dia a dia. Em vez disso, o que é feito é usar um termômetro de gás ideal para determinar valores exatos para diversos pontos fixos que cobrem uma grande faixa de temperatura. Os pontos fixos são pontos triplos e pontos de fusão normais de certas substâncias puras (por exemplo, O_2, Ar, Zn, Ag). Os valores especificados para estes pontos fixos, junto com fórmulas de interpolação especificadas que usam termômetros de resistência de platina para temperaturas entre os pontos fixos, constituem a Escala de Temperatura Internacional de 1990 (ITS-90). A escala ITS-90 é projetada para reproduzir a escala absoluta do gás ideal dentro do erro experimental e é usada para calibrar termômetros de laboratório. Detalhes da ITS-90 são fornecidos em B. W. Mangum, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **95**, 69 (1990); *Quinn*, Seção 2-12 e Apêndice II.

Uma vez que a escala de temperatura do gás ideal é independente das propriedades de qualquer substância, ela é superior à escala Celsius do mercúrio definida na Seção 1.3. Entretanto, a escala do gás ideal ainda depende das propriedades limites dos *gases*. A escala termodinâmica de temperatura, definida na Seção 3.6, é independente das propriedades de qualquer espécie de matéria, mas, por enquanto, usaremos a escala do gás ideal.

A presente definição da **escala Celsius** t está em termos da escala de temperatura absoluta do gás ideal T conforme pode ser visto a seguir:

$$t/°\mathrm{C} \equiv T/\mathrm{K} - 273{,}15 \qquad \mathbf{(1.16)}^*$$

Para a temperatura Celsius do ponto triplo da água t_{tr}, temos que $t_{tr}/°\mathrm{C} = (273{,}16\ \mathrm{K})/\mathrm{K} - 273{,}15 = 0{,}01$, de modo que t_{tr} é exatamente 0,01°C. Nas escalas Celsius e Kelvin atuais, os pontos do gelo e do vapor (Seção 1.3) não são fixos, mas são determinados experimentalmente, e não há nenhuma garantia de que esses pontos serão 0°C e 100°C. Entretanto, o valor 273,16 K para o ponto triplo da água e o número 273,15 em (1.16) foram escolhidos para dar uma boa concordância com a antiga escala Celsius, e assim esperamos que os pontos do gelo e do vapor tenham uma pequena diferença em relação aos seus antigos valores. O experimento dá 0,00009°C para o ponto do gelo e para o ponto do vapor dá 99,984°C na escala termodinâmica e 99,974°C na escala ITS-90.

Como a escala de temperatura absoluta do gás ideal é baseada nas propriedades de uma classe geral de substância (gases no limite de pressão zero, no qual as forças intermoleculares desaparecem), podemos suspeitar que esta escala tenha um significado fundamental. Isto é verdade, e veremos nas Eqs. (14.14) e (14.15) que a energia cinética média do movimento das moléculas através do espaço em um gás é diretamente proporcional à temperatura absoluta T. Além disso, a temperatura absoluta T aparece de um modo simples na lei que governa a distribuição de moléculas entre níveis de energia; veja a Eq. (21.69), a lei de distribuição de Boltzmann.

A partir da Eq. (1.15), com P e m constantes, temos $V/T = V_{tr}/T_{tr}$. Esta equação é exata somente no limite de pressão zero, mas é bastante acurada desde que a pressão não seja alta. Como V_{tr}/T_{tr} é uma constante para uma quantidade de gás constante em uma P constante, temos

$$V/T = K \qquad P, m \text{ constantes}$$

na qual K é um constante. Esta é a lei de Charles. Entretanto, logicamente falando, esta equação não é uma lei da natureza, mas simplesmente engloba a *definição* da escala de temperatura absoluta do gás ideal T. Depois de definir a escala termodinâmica de temperatura, podemos ver, mais uma vez, $V/T = K$ como uma lei de natureza.

A Equação Geral do Gás Ideal

As leis de Boyle e Charles se aplicam quando T e m ou P e m são mantidos constantes. Agora considere uma mudança mais geral no estado de um gás ideal, em que a pressão, o volume e a temperatura variam simultaneamente, indo de P_1, V_1, T_1 para P_2, V_2, T_2, com m sendo

mantido constante. Para aplicar as leis de Boyle e Charles, imaginamos este processo como sendo realizado em duas etapas:

$$P_1, V_1, T_1 \xrightarrow{(a)} P_2, V_a, T_1 \xrightarrow{(b)} P_2, V_2, T_2$$

Como T e m são constantes na etapa (a), usamos a lei de Boyle e $P_1V_1 = k = P_2V_a$; portanto, $V_a = P_1V_1/P_2$. O uso da lei de Charles para a etapa (b) dá $V_a/T_1 = V_2/T_2$. A substituição de $V_a = P_1V_1/P_2$ nesta equação dá $P_1V_1/P_2T_1 = V_2/T_2$, e

$$P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2 \qquad \text{gás ideal, com } m \text{ constante} \qquad (1.17)$$

O que acontece se variarmos a massa m do gás ideal, enquanto mantemos P e T constantes? O volume é uma propriedade extensiva, de modo que V é diretamente proporcional a m para qualquer sistema de uma fase com um componente a T e P constantes. Assim, V/m é constante a T e P constantes. Combinando este resultado com o fato de que PV/T é constante a m constante, verificamos imediatamente (Problema 1.24) que PV/mT permanece constante para qualquer variação em P, V, T e m de qualquer gás ideal puro: $PV/mT = c$, c é uma constante. Não há nenhuma razão para c ser o mesmo para gases ideais diferentes, e na realidade não é. Para obter uma forma da lei do gás ideal que tem a mesma constante para todos os gases ideais, precisamos de outra observação experimental.

Em 1808 Gay-Lussac observou que as razões entre os volumes de gases que reagem entre si envolvem números inteiros pequenos quando estes volumes são medidos à mesma temperatura e pressão. Por exemplo, observa-se que dois litros de hidrogênio gasoso reagem com um litro de oxigênio gasoso para formar água. Esta reação é $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, de modo que o número de moléculas de hidrogênio que reagem é duas vezes o número de moléculas de oxigênio que reagem. Os dois litros de hidrogênio têm que conter então o dobro do número de moléculas que um litro de oxigênio e, portanto, um litro de hidrogênio terá o mesmo número de moléculas que um litro de oxigênio à mesma temperatura e pressão. O mesmo resultado é obtido para outras reações em fase gasosa. Concluímos que volumes iguais de gases diferentes à mesma temperatura e pressão contêm números iguais de moléculas. Esta ideia foi reconhecida inicialmente por Avogadro, em 1811. (A lei da combinação dos volumes de Gay-Lussac e a hipótese de Avogadro só são rigorosamente verdadeiras para gases reais no limite $P \rightarrow 0$.) Como o número de moléculas é proporcional ao número de mols, a hipótese de Avogadro estabelece que volumes iguais de gases diferentes na mesma T e P têm números de mols iguais.

Como a massa de um gás puro é proporcional ao número de mols, a lei do gás ideal $PV/mT = c$ pode ser reescrita como $PV/nT = R$ ou $n = PV/RT$, onde n é o número de mols do gás e R é uma outra constante. A hipótese de Avogadro diz que se P, V e T são os mesmos para dois gases diferentes, então n tem que ser o mesmo. Mas isso só pode ser verdade se R tiver o mesmo valor para todos os gases. R é, portanto, uma constante universal, chamada **constante dos gases**. A forma final da lei do gás ideal é

$$PV = nRT \qquad \text{gás ideal} \qquad \mathbf{(1.18)}^*$$

A Eq. (1.18) incorpora a lei de Boyle, a lei de Charles (mais exatamente, a definição de T), e a hipótese de Avogadro.

Um **gás ideal** é um gás que obedece à equação $PV = nRT$. Gases reais só obedecem esta lei no limite de massa específica zero, onde as forças intermoleculares são desprezíveis.

Usando $M \equiv m/n$ [Eq. (1.4)] introduzimos a massa molar M do gás, e podemos escrever a lei do gás ideal como

$$PV = mRT/M \qquad \text{gás ideal}$$

Esta forma nos permite determinar a massa molar de um gás medindo o volume ocupado por uma massa conhecida em T e P conhecidas. Para resultados exatos, fazemos uma série de medidas em pressões diferentes e extrapolamos os resultados para pressão zero (veja o Problema 1.21). Podemos também escrever a lei do gás ideal em termos da massa específica $\rho = m/V$ como

$$P = \rho RT/M \qquad \text{gás ideal}$$

A única equação que temos de lembrar é $PV = nRT$, pois todas as outras formas são facilmente obtidas a partir desta.

A constante dos gases R pode ser calculada considerando-se um número conhecido de mols de qualquer gás mantido em uma temperatura conhecida e realizando-se uma série de medidas de pressão-volume em pressões sucessivamente menores. A obtenção do valor de PV/nT no limite de pressão zero fornece então o valor de R (Problema 1.20). O resultado experimental é

$$R = 82{,}06\ (\text{cm}^3\ \text{atm})/(\text{mol K}) \qquad \mathbf{(1.19)}^*$$

Como 1 atm = 101325 N/m² [Eq. (1.10)], temos 1 cm³ atm = $(10^{-2}\ \text{m})^3 \times 101325$ N/m² = 0,101325 m³ N/m² = 0,101325 J. [Um newton-metro = um joule (J); veja Seção 2.1.] Logo, $R = 82{,}06 \times 0{,}101325$ J/(mol K), ou

$$R = 8{,}314_5\ \text{J}/(\text{mol K}) = 8{,}314_5\ (\text{m}^3\ \text{Pa})/(\text{mol K}) \qquad \mathbf{(1.20)}^*$$

Usando 1 atm = 760 torr e 1 bar ≈ 750 torr, encontramos a partir de (1.19) que $R = 83{,}14_5$ (cm³ bar)/(mol K). Usando 1 caloria (cal) = 4,184 J [Eq. (2.44)], temos

$$R = 1{,}987\ \text{cal}/(\text{mol K}) \qquad \mathbf{(1.21)}^*$$

Valores precisos de constantes físicas podem ser encontrados nas guardas deste livro.

Misturas de Gases Ideais

Até agora consideramos somente um gás ideal puro. Em 1810, Dalton observou que a pressão de uma mistura de gases é igual a soma das pressões que cada gás exerceria se fosse colocado sozinho no recipiente. (Esta lei só é exata no limite de pressão zero.) Se n_1 mols do gás 1 fossem colocados sozinhos no recipiente, este gás exerceria uma pressão de n_1RT/V (onde admitimos que a pressão é suficientemente baixa para o gás se comportar essencialmente como ideal). A lei de Dalton afirma que a pressão na mistura de gases é $P = n_1RT/V + n_2RT/V + \ldots = (n_1 + n_2 + \ldots)RT/V = n_{tot}RT/V$, de modo que

$$PV = n_{tot}RT \qquad \text{mistura de gases ideais} \qquad \mathbf{(1.22)}^*$$

A lei de Dalton faz sentido analisando-se o comportamento molecular dos gases. As moléculas do gás ideal não interagem entre si, assim a presença dos gases 2, 3, … não tem nenhum efeito no gás 1, e sua contribuição para a pressão é igual a se o gás 1 estivesse presente sozinho. Cada gás age independentemente, e a pressão é a soma das contribuições individuais. Para gases reais, as interações intermoleculares em uma mistura diferem das de um puro gás, e a lei de Dalton não fornece resultados exatos.

A **pressão parcial** P_i do gás i em uma mistura de gases (ideal ou não ideal) é definida como

$$P_i \equiv x_iP \qquad \text{qualquer mistura de gases} \qquad \mathbf{(1.23)}^*$$

na qual $x_i = n_i/n_{tot}$ é a fração molar de i na mistura e P é a pressão da mistura. Para uma mistura de gases ideais, $P_i = x_iP = (n_i/n_{tot})(n_{tot}RT/V)$ e

$$P_i = n_iRT/V \qquad \text{mistura de gases ideais} \qquad \mathbf{(1.24)}^*$$

O valor da expressão n_iRT/V é igual à pressão que o gás i da mistura exerceria se estivesse presente sozinho no recipiente. Entretanto, para uma mistura de gases não ideais, a pressão parcial P_i, como definida por (1.23), não é necessariamente igual à pressão que o gás i exerceria se estivesse presente sozinho.

EXEMPLO 1.1 Massa específica de um gás ideal

Determine a massa específica do gás F_2 a 20,0°C e 188 torr.

A massa específica ρ é a grandeza desconhecida e é frequentemente uma boa ideia começar escrevendo a definição daquilo que queremos determinar: $\rho \equiv m/V$. Nem m

nem V são dados, de modo que procuramos relacionar estas grandezas às informações que são fornecidas. O sistema é um gás em uma pressão relativamente baixa e é uma boa aproximação tratá-lo como um gás ideal. Para um gás ideal, sabemos que $V = nRT/P$. A substituição de $V = nRT/P$ em $\rho = m/V$ dá $\rho = mP/nRT$. Nesta expressão para ρ, conhecemos P e T, mas não m ou n. Entretanto, reconhecemos que a razão m/n é a massa por mol, isto é, a massa molar M. Portanto, $\rho = MP/RT$. Esta expressão contém somente grandezas conhecidas, assim estamos prontos para substituir os números. A massa molecular do F_2 é 38,0 e sua massa molar é $M = 38{,}0$ g/mol. A temperatura absoluta é $T = 20{,}0° + 273{,}15° = 293{,}2$ K. Como sabemos um valor de R que envolve atmosferas, convertemos P para atmosferas: $P = (188 \text{ torr})$ (1 torr de atm/760) = 0,247 atm. Então,

$$\rho = \frac{MP}{RT} = \frac{(38{,}0 \text{ g mol}^{-1})(0{,}247 \text{ atm})}{(82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293{,}2 \text{ K})} = 3{,}90 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$$

Observe que as unidades de temperatura, pressão e número de mols da substância se cancelaram. O fato de termos terminado com unidades de gramas por centímetro cúbico, que é uma unidade correta para a massa específica, fornece uma verificação do nosso trabalho. *É recomendado fortemente que as unidades de todas as grandezas físicas sejam escritas à medida que os cálculos forem feitos.*

Exercício

Determine a massa molar de um gás cuja massa específica é 1,80 g/L a 25,0°C e 880 torr. (*Resposta:* 38,0 g/mol.)

1.6 CÁLCULO DIFERENCIAL

A físico-química usa o cálculo extensivamente. Portanto, vamos fazer uma pequena revisão do cálculo diferencial. (No romance *Arrowsmith*, Max Gottlieb pergunta para Martin Arrowsmith, "Como você pode saber físico-química sem muita matemática?")

Funções e Limites

Dizer que a variável y é uma **função** da variável x significa que para qualquer determinado valor de x há especificado um valor de y; escrevemos $y = f(x)$. Por exemplo, a área de um círculo é uma função de seu rádio r, pois a área pode ser calculada a partir de r pela expressão πr^2. A variável x é chamada de *variável independente* ou o *argumento* da função f, e y é a *variável dependente*. Como podemos resolver para x em termos de y para obter $x = g(y)$, é uma questão de conveniência qual variável será considerada independente. Em vez de $y = f(x)$, escrevemos frequentemente $y = y(x)$.

Dizer que o **limite** da função $f(x)$ quando x se aproxima do valor a é igual a c [que é escrito como $\lim_{x\to a} f(x) = c$] significa que para todos os valores de x suficientemente próximos de a (mas *não* necessariamente iguais a a) a diferença entre $f(x)$ e c pode ser feita tão pequena quanto desejarmos. Por exemplo, admita que queremos o limite de (sen x)/x quando x tende a zero. Observe que (sen x)/x é indefinido em $x = 0$, pois 0/0 é indefinido. Entretanto, este fato é irrelevante para determinar o limite. Para encontrar o limite, calculamos os seguintes valores de (sen x)/x, no qual x está em radianos: 0,99833 para $x = \pm 0{,}1$; 0,99958 para $x = \pm 0{,}05$; 0,99998 para $x = \pm 0{,}01$ etc. Portanto,

$$\lim_{x\to 0} \frac{\text{sen } x}{x} = 1$$

Claro que esta não é uma forma rigorosa de obtenção do limite. Observe a semelhança entre este caso e a obtenção do limite quando $P \to 0$ na Eq. (1.15); neste limite V e V_{tr} tornam-se infinitos quando P tende a zero, mas o limite tem um valor bem definido embora ∞/∞ seja indefinido.

Coeficiente Angular

O **coeficiente angular** (a **inclinação**) de uma reta em um gráfico, no qual os valores de y ficam no eixo vertical e os de x no eixo horizontal, é definido como $(y_2 - y_1)/(x_2 - x_1) = \Delta y/\Delta x$, nos quais (x_1, y_1) e (x_2, y_2) são as coordenadas de dois pontos quaisquer no gráfico, e Δ (delta maiúsculo) representa a variação de uma variável. Se escrevermos a equação da reta na forma $y = mx + b$, segue desta definição que o coeficiente angular da reta é igual a m. A **interseção** da reta com o eixo y é igual ao coeficiente linear b, pois $y = b$ quando $x = 0$.

O **coeficiente angular** de qualquer curva em qualquer ponto P é definido como sendo o coeficiente angular da reta tangente à curva em P. Para um exemplo da determinação de um coeficiente angular, veja a Fig. 9.3. Os estudantes às vezes erram na determinação de um coeficiente angular tentando calcular $\Delta y/\Delta x$ contando os quadrados no papel de gráfico, esquecendo que a escala do eixo y normalmente é diferente da escala do eixo x em aplicações físicas.

Na físico-química, frequentemente queremos definir novas variáveis para converter uma equação para a forma de uma reta. Após a conversão, fazemos o gráfico dos dados experimentais usando as novas variáveis e usamos o coeficiente angular ou a interseção da reta para determinar alguma grandeza.

EXEMPLO 1.2 Conversão de uma equação para a forma linear

De acordo com a equação de Arrhenius (16.66), a constante de velocidade k de uma reação química varia com a temperatura absoluta conforme a equação $k = Ae^{-E_a/RT}$, na qual A e E_a são constantes e R é a constante dos gases. Admita que valores de k foram medidos em várias temperaturas. Transforme a equação de Arrhenius em uma reta cujo coeficiente angular e o coeficiente linear permitem que A e E_a sejam encontrados.

A variável T aparece como parte de um expoente. Aplicando logaritmo em ambos os lados eliminamos a exponencial. A partir do logaritmo natural de cada um dos lados de $k = Ae^{-E_a/RT}$, obtemos $\ln k = \ln(Ae^{-E_a/RT}) = \ln A + \ln(e^{-E_a/RT}) = (\ln A - E_a/RT$, no qual a Eq. (1.67) foi usada. Para converter a equação $\ln k = \ln A - E_a/RT$ para a forma de uma reta, definimos novas variáveis em termos das variáveis originais k e T da seguinte maneira: $y \equiv \ln k$ e $x \equiv 1/T$. Isto dá $y = (-E_a/R)x + \ln A$. A comparação com $y = mx + b$ mostra que um gráfico do $\ln k$ sobre o eixo y *versus* $1/T$ sobre o eixo x terá um coeficiente angular $-E_a/R$ e um coeficiente linear $\ln A$. A partir do coeficiente angular e do coeficiente linear deste gráfico, E_a e A podem ser calculados.

Exercício

O número de mols n de um gás adsorvido dividido pela massa m de um sólido adsorvente varia com a pressão P do gás de acordo com $n/m = aP/(1 + bP)$, onde a e b são constantes. Converta esta equação para a forma de uma reta, estabeleça qual o gráfico a ser feito, o que contra o que, e como o coeficiente angular e o coeficiente linear estão relacionados com a e b. (*Sugestão*: Inverta cada um dos lados da equação.)

Derivadas

Seja $y = f(x)$. Deixe a variável independente mudar seu valor de x para $x + h$; isto mudará y de $f(x)$ para $f(x + h)$. A taxa média da variação de y com x sobre este intervalo é igual à variação em y dividida pela variação em x e é

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{f(x+h) - f(x)}{(x+h) - x} = \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

A taxa *instantânea* da variação de y com x é o limite desta taxa média de variação quando a variação em x tende para zero. A taxa instantânea de variação é chamada **derivada** da função f e é simbolizada por f':

$$f'(x) \equiv \lim_{h \to 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} \qquad \textbf{(1.25)*}$$

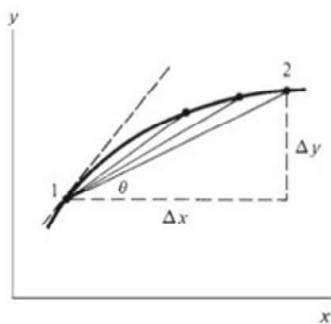



Figura 1.10

Quando o ponto 2 se aproxima do ponto 1, a razão $\Delta y/\Delta x = \tan\theta$ se aproxima do coeficiente angular da tangente à curva no ponto 1.

A Fig. 1.10 mostra que *a derivada da função $y = f(x)$ em um determinado ponto é igual ao coeficiente angular (a inclinação) da curva de y* versus *x naquele ponto.*

Como um exemplo simples, consideramos $y = x^2$. Então

$$f'(x) = \lim_{h\to 0}\frac{(x+h)^2 - x^2}{h} = \lim_{h\to 0}\frac{2xh + h^2}{h} = \lim_{h\to 0}(2x + h) = 2x$$

A derivada de x^2 é $2x$.

Uma função que tem um salto repentino no seu valor em um certo ponto é dita **descontínua** naquele ponto. Um exemplo é mostrado na Fig. 1.11*a*. Considere a função $y = |x|$, cujo gráfico é mostrado na Fig. 1.11*b*. Esta função não muda bruscamente de valor em nenhum lugar e, portanto, é **contínua** em todos os lugares. Entretanto, o coeficiente angular (a inclinação) da curva muda de repente em $x = 0$. Logo, a derivada y' é descontínua neste ponto; para x negativo a função y é igual a $-x$ e y' é igual a -1, enquanto para x positivo a função y é igual a x e y' é igual a $+1$.

Como $f'(x)$ é definido como o limite de $\Delta y/\Delta x$ quando Δx tende a zero, sabemos que, para pequenas variações de x e y, a derivada $f'(x)$ será aproximadamente igual a $\Delta y/\Delta x$. Assim, $\Delta y \approx f'(x)\,\Delta x$, para Δx pequeno. Esta equação se torna mais e mais exata à medida que Δx vai ficando menor. Podemos imaginar uma variação infinitesimalmente pequena de x, que simbolizamos através de dx. Representando a correspondente variação infinitesimalmente pequena de y através de dy, temos que $dy = f'(x)\,dx$, ou

$$dy = y'(x)\,dx \qquad \textbf{(1.26)*}$$

As grandezas dy e dx são chamadas de **diferenciais**. A Eq. (1.26) dá a notação dy/dx alternativa para uma derivada. Na verdade, a definição matemática rigorosa de dx e dy não exige que estas grandezas sejam infinitesimalmente pequenas; em vez disso, elas podem ter qualquer magnitude. (Veja qualquer livro-texto de cálculo.) Entretanto, em nossas aplicações do cálculo à termodinâmica, consideraremos sempre dy e dx como variações infinitesimais.

Sejam a e n constantes, e sejam u e v funções de x; $u = u(x)$ e $v = v(x)$. Usando a definição (1.25), encontramos as seguintes derivadas:

$$\frac{da}{dx} = 0, \qquad \frac{d(au)}{dx} = a\frac{du}{dx}, \qquad \frac{d(x^n)}{dx} = nx^{n-1}, \qquad \frac{d(e^{ax})}{dx} = ae^{ax}$$
$$\frac{d\ln ax}{dx} = \frac{1}{x}, \qquad \frac{d\,\text{sen}\,ax}{dx} = a\cos ax, \qquad \frac{d\cos ax}{dx} = -a\,\text{sen}\,ax$$
$$\frac{d(u+v)}{dx} = \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dx}, \qquad \frac{d(uv)}{dx} = u\frac{dv}{dx} + v\frac{du}{dx} \qquad \textbf{(1.27)*}$$
$$\frac{d(u/v)}{dx} = \frac{d(uv^{-1})}{dx} = -uv^{-2}\frac{dv}{dx} + v^{-1}\frac{du}{dx}$$

A regra da cadeia é usada frequentemente para encontrar derivadas. Seja z uma função de x, em que x é uma função de r; $z = z(x)$, na qual $x = x(r)$. Então z pode ser expresso como uma função de r; $z = z(x) = z[x(r)] = g(r)$, na qual g é uma função. A *regra da cadeia* estabelece que $dz/dr = (dz/dx)(dx/dr)$. Por exemplo, admita que queremos (d/dr) sen $3r^2$. Dado z = sen x e $x = 3r^2$. Então z = sen $3r^2$, e a regra da cadeia dá $dz/dr = (\cos x)(6r) = 6r\cos 3r^2$.

As Eqs. (1.26) e (1.27) dão as seguintes fórmulas para diferenciais:

$$d(x^n) = nx^{n-1}\,dx, \qquad d(e^{ax}) = ae^{ax}\,dx$$
$$d(au) = a\,du, \qquad d(u+v) = du + dv, \qquad d(uv) = u\,dv + v\,du \qquad \textbf{(1.28)*}$$

Figura 1.11

(*a*) Uma função descontínua. (*b*) A função $y = |x|$.

Queremos frequentemente encontrar um máximo ou um mínimo de alguma função $y(x)$. Para uma função com uma derivada contínua, a inclinação (o coeficiente angular) da curva é zero em um ponto de máximo ou de mínimo (Fig. 1.12). Consequentemente, para localizar um extremo procuramos os pontos nos quais $dy/dx = 0$.

A função dy/dx é a derivada de primeira ordem de y. A **derivada de segunda ordem** d^2y/dx^2 é definida como a derivada da derivada de primeira ordem: $d^2y/dx^2 \equiv d(dy/dx)/dx$.

Derivadas Parciais

Na termodinâmica geralmente tratamos de funções de duas ou mais variáveis. Seja z uma função de x e y; $z = f(x, y)$. Definimos a **derivada parcial** de z em relação a x como

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \equiv \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \tag{1.29}$$

Figura 1.12

A tangente é horizontal nos pontos de máximo e de mínimo.

Esta definição é análoga à definição (1.25) da derivada ordinária; se y fosse uma constante em vez de uma variável, a derivada parcial $(\partial z/\partial x)_y$ se tornaria simplesmente a derivada ordinária dz/dx. A variável que está sendo mantida constante em uma derivada parcial é omitida frequentemente e $(\partial z/\partial x)_y$ é simplesmente escrita como $\partial z/\partial x$. Na termodinâmica há muitas possíveis variáveis, e para evitar confusão é essencial mostrar quais as variáveis que estão sendo mantidas constantes em uma derivada parcial. A derivada parcial de z em relação a y com x constante é definida de forma análoga a (1.29):

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \equiv \lim_{\Delta y \to 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y}$$

Pode haver mais de duas variáveis independentes. Por exemplo, $z = g(w, x, y)$. A derivada parcial de z em relação a x com w e y constantes é

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{w,y} \equiv \lim_{\Delta x \to 0} \frac{g(w, x + \Delta x, y) - g(w, x, y)}{\Delta x}$$

Como encontramos as derivadas parciais? Para encontrar $(\partial z/\partial x)_y$, fazemos a derivada ordinária de z em relação a x mantendo y como uma constante. Por exemplo, se $z = x^2y^3 + e^{yx}$, então $(\partial z/\partial x)_y = 2xy^3 + ye^{yx}$; também, $(\partial z/\partial y)_x = 3x^2y^2 + xe^{yx}$.

Seja $z = f(x, y)$. Admita que x varia de uma quantidade infinitesimal dx enquanto que y permanece constante. Qual é a variação infinitesimal dz em z provocada pela variação infinitesimal de x? Se z fosse uma função somente de x, então [Eq. (1.26)] teríamos $dz = (dz/dx)\,dx$. Como z também depende de y, a variação infinitesimal de z com y constante é dada pela equação análoga $dz = (\partial z/\partial x)_y\,dx$. Semelhantemente, se y sofresse uma variação infinitesimal dy enquanto x fosse mantido constante, teríamos $dz = (\partial z/\partial x)_x\,dy$. Se agora tanto x como y sofrerem variações infinitesimais, a variação infinitesimal de z é a soma das variações infinitésimas devido a dx e dy:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{1.30*}$$

Nesta equação, dz é chamada **diferencial total** de $z(x, y)$. A Eq. (1.30) é frequentemente usada em termodinâmica. Uma equação análoga ocorre para a diferencial total de uma função de mais de duas variáveis. Por exemplo, se $z = z(r, s, t)$, então

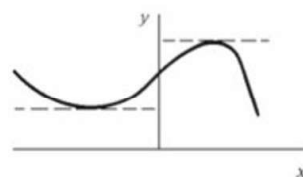
$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial r}\right)_{s,t} dr + \left(\frac{\partial z}{\partial s}\right)_{r,t} ds + \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_{r,s} dt$$

Três identidades úteis das derivadas parciais podem ser obtidas de (1.30). Para um processo infinitesimal em que y não varia, a variação infinitesimal dy é 0 e (1.30) torna-se

$$dz_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx_y \tag{1.31}$$

na qual o subscrito y em dz e dx indica que estas variações infinitesimais ocorrem com y constante. Divisão por dz_y dá

$$1 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{dx_y}{dz_y} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

pois a partir da definição da derivada parcial, a razão entre os infinitesimais dx_y/dz_y é igual a $(\partial x/\partial z)_y$. Portanto,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{(\partial x/\partial z)_y} \quad \textbf{(1.32)*}$$

Observe que a mesma variável, y, está sendo mantida constante em ambas as derivadas parciais em (1.32). Quando y é mantido constante, existem somente duas variáveis, x e z, e você provavelmente lembrará que $dz/dx = 1/(dx/dz)$.

Para um processo infinitesimal em que z fica constante, a Eq. (1.30) se torna

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy_z \quad (1.33)$$

Dividindo por dy_z e reconhecendo que dx_z/dy_z é igual a $(\partial x/\partial y)_z$, obtemos

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -\frac{1}{(\partial y/\partial z)_x}$$

em que (1.32) foi usada com x e y trocados. A multiplicação por $(\partial y/\partial z)_x$ dá

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad \textbf{(1.34)*}$$

A Eq. (1.34) parece intimidadora, mas ela é realmente fácil de se lembrar por causa do padrão simples das variáveis: $\partial x/\partial y$, $\partial y/\partial z$, $\partial z/\partial x$; a variável mantida constante em cada derivada parcial é a que não aparece naquela derivada.

Às vezes os estudantes desejam saber por que os ∂y's, ∂z's e ∂x's em (1.34) não se cancelam para dar $+1$ em vez de -1. Podemos cancelar ∂y's etc. somente quando a mesma variável é mantida constante em cada derivada parcial. A variação infinitesimal dy_z em y com z mantido constante enquanto x varia não é igual à variação infinitesimal dy_x em y com x mantido constante enquanto z varia. [Observe que (1.32) pode ser escrita como $(\partial z/\partial x)_y(\partial x/\partial z)_y = 1$; aqui, o cancelamento ocorre.]

Finalmente, seja dy igual a zero na Eq. (1.30), de modo que passamos a ter a Eq. (1.31). Seja u alguma outra variável. A divisão de (1.31) por du_y dá

$$\frac{dz_y}{du_y} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{dx_y}{du_y}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y \quad \textbf{(1.35)*}$$

Os ∂x's em (1.35) podem se cancelar porque a mesma variável é mantida constante em cada derivada parcial.

Uma função de duas variáveis independentes $z(x, y)$ tem as seguintes quatro derivadas parciais de segunda ordem:

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_y \equiv \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_y, \qquad \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}\right)_x \equiv \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_x$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y} \equiv \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y, \qquad \frac{\partial^2 z}{\partial y\,\partial x} \equiv \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x$$

Desde que $\partial^2 z/(\partial x\,\partial y)$ e $\partial^2 z/(\partial y\,\partial x)$ sejam contínuas, como em geral é verdade nas aplicações físicas, podemos mostrar que elas são iguais (veja qualquer livro-texto de cálculo):

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y\,\partial x} \quad \textbf{(1.36)*}$$

A ordem de diferenciação é indiferente.

Frações são algumas vezes escritas com uma barra inclinada. A convenção é que

$$a/bc + d \equiv \frac{a}{bc} + d$$

1.7 EQUAÇÕES DE ESTADO

Os experimentos geralmente mostram que o estado termodinâmico de um sistema homogêneo com uma composição fixa é especificado quando as duas variáveis P e T são especificadas. Se o estado termodinâmico é especificado, significa que o volume V do sistema é especificado. Dados os valores de P e T de um sistema de composição fixa, o valor de V é determinado. Mas isso é exatamente o que quer dizer a afirmativa de que V é uma função de P e T. Portanto, $V = u(P, T)$, onde u é uma função que depende da natureza do sistema. Se a restrição de composição fixa é retirada, o estado do sistema dependerá de sua composição, como também de P e T. Temos então que

$$V = f(P, T, n_1, n_2, \ldots) \tag{1.37}$$

na qual n_1, n_2, ... são os números de mols das substâncias 1,2, ... no sistema homogêneo e f é alguma função. Esta relação entre P, T, n_1, n_2, ..., e V é denominada **equação de estado volumétrica**, ou, mais simplesmente, **equação de estado**. Se o sistema é heterogêneo, cada fase terá a sua própria equação de estado.

Para um sistema constituído por n mols de uma única substância pura, a equação de estado (1.37) se torna $V = f(P, T, n)$, na qual a função f depende da natureza do sistema; f para a água líquida difere de f para o gelo e de f para o benzeno líquido. Naturalmente, podemos resolver a equação de estado para P ou para T de modo a obter a forma alternativa $P = g(V, T, n)$ ou $T = h(P, V, n)$, em que g e h são certas funções. As leis da termodinâmica são gerais e não podem ser usadas para deduzir equações de estado para sistemas particulares. As equações de estado têm que ser determinadas experimentalmente. Podemos também usar a mecânica estatística para deduzir uma equação de estado aproximada a partir da suposição de alguma expressão para as interações intermoleculares no sistema.

Um exemplo de equação de estado é $PV = nRT$, a equação de estado de um gás ideal. Na realidade, nenhum gás obedece esta equação de estado.

O volume de um sistema com um único componente e uma única fase é claramente proporcional ao número de mols presentes, n, em qualquer dada T e P. Portanto, a equação de estado para qualquer sistema puro com uma única fase pode ser escrita na forma

$$V = nk(T, P)$$

na qual a função k depende de qual substância está sendo considerada. Como geralmente tratamos com sistemas fechados (n constante), é conveniente eliminar n e escrever a equação de estado usando somente variáveis intensivas. Com este objetivo, definimos o **volume molar** V_m de qualquer sistema puro, com uma única fase, como o volume por mol:

$$V_m \equiv V/n \tag{1.38*}$$

V_m é uma função de T e P; $V_m = k(T, P)$. Para um gás ideal, $V_m = RT/P$. O subscrito m em V_m é algumas vezes omitido quando é claro que o volume em questão é um volume molar. (Um outro símbolo normalmente usado para V_m é $\bar{V}$.)

Para qualquer propriedade extensiva de um sistema puro com uma única fase, podemos definir uma propriedade molar correspondente. Por exemplo, a massa molar de uma substância é m/n [Eq. (1.4)].

O que podemos dizer sobre as equações de estado para os gases reais? Veremos no Capítulo 14 que se desprezarmos as forças entre as moléculas obteremos a equação de estado para o gás ideal $PV = nRT$. Na realidade, as moléculas inicialmente se atraem umas às outras quando se aproximam, e então se repelem entre si quando colidem. Para introduzir as forças intermoleculares, van der Waals, em 1873, modificou a equação de estado do gás ideal obtendo a **equação de van der Waals**

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{1.39}$$

Cada gás tem seus próprios valores de a e de b. A determinação de a e b a partir de dados experimentais é discutida na Seção 8.4, onde são apresentados alguns valores de a e de b. Subtraindo nb de V leva-se em conta a repulsão intermolecular. Devido a esta repulsão, o volume disponível

para as moléculas do gás é menor do que o volume do recipiente V. A constante b é aproximadamente o volume de um mol das próprias moléculas do gás. (Em um líquido, as moléculas estão muito próximas umas das outras, assim b é aproximadamente igual ao volume molar do líquido.) O termo an^2/V^2 permite a atração intermolecular. Estas atrações tendem a fazer com que a pressão exercida pelo gás [dada pela equação de van der Waals como $P = nRT/(V - nb) - an^2/V^2$] seja menor do que aquela predita pela equação do gás ideal. O parâmetro a é uma medida da força de atração intermolecular; b é uma medida do tamanho das moléculas.

Para a maioria dos líquidos e sólidos nas pressões e temperaturas comuns, uma equação de estado aproximada é

$$V_m = c_1 + c_2T + c_3T^2 - c_4P - c_5PT \tag{1.40}$$

na qual $c_1, \ldots, c_5$ são constantes positivas que têm de ser calculadas pelos ajustes dos dados observados de V_m contra T e P. O termo c_1 é muito maior que cada um dos outros termos; consequentemente, o V_m dos líquidos ou sólidos varia muito pouco com T e P. Na maioria dos processos com sólidos ou líquidos, a pressão permanece próxima de 1 atm. Neste caso os termos envolvendo P podem ser desprezados, de modo que $V_m = c_1 + c_2T + c_3T^2$. Esta equação é escrita frequentemente na forma $V_m = V_{m,0}(1 + At + Bt^2)$, na qual $V_{m,0}$ é o volume molar a 0°C e t é a temperatura Celsius. Valores das constantes A e B estão tabelados em *handbooks*. Os termos $c_2T + c_3T^2$ em (1.40) indicam que V_m geralmente aumenta quando T cresce. Os termos $-c_4P - c_5PT$ indicam que V_m diminui quando P aumenta.

Figura 1.13

Superfície devido à equação de estado de um gás ideal.

Para um sistema fechado puro, com uma única fase, a equação de estado do sistema pode ser escrita na forma $V_m = k(T, P)$. Podemos fazer um gráfico tridimensional da equação de estado colocando os valores de P, T e V_m nos eixos x, y e z. Cada possível estado do sistema dá um ponto no espaço, e o lugar de todos esses pontos dá uma superfície cuja equação é a equação de estado. A Fig. 1.13 mostra a superfície devido à equação de estado de um gás ideal.

Se mantivermos constante uma das três variáveis, podemos fazer um gráfico bidimensional. Por exemplo, mantendo T constante no valor T_1, temos $PV_m = RT_1$ como a equação de estado de um gás ideal. Uma equação da forma xy = constante dá uma hipérbole quando é feito o seu gráfico. Escolhendo outros valores de T, obtemos uma série de hipérboles (Fig. 1.6*a*). As curvas de temperatura constante são chamadas **isotermas**, e um processo a temperatura constante é chamado **processo isotérmico**. Podemos também manter P ou V_m constante e fazer gráficos de **isóbaras** (P constante) ou *isócoras* (V_m constante).

A Fig. 1.14 mostra algumas isotermas e isóbaras da água líquida.

Vamos verificar que a termodinâmica nos permite relacionar muitas propriedades termodinâmicas de substâncias com derivadas parciais de P, V_m e T, uma em relação à outra. Isto é útil porque essas derivadas parciais podem ser medidas prontamente. Existem seis destas derivadas parciais:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V_m}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V_m}$$

A relação $(\partial z/\partial x)_y = 1/(\partial x/\partial z)_y$ [Eq. (1.32)] mostra que três destas seis são o inverso das outras três:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V_m} = \frac{1}{(\partial P/\partial T)_{V_m}}, \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial V_m}\right)_P = \frac{1}{(\partial V_m/\partial T)_P}, \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = \frac{1}{(\partial V_m/\partial P)_T} \tag{1.41}$$

Além disso, a relação $(\partial x/\partial y)_z(\partial y/\partial z)_x(\partial z/\partial x)_y = -1$ [Eq. (1.34)] com x, y e z substituídos por P, V_m e T, respectivamente, dá

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V_m} = -1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P = -\frac{(\partial V_m/\partial T)_P}{(\partial V_m/\partial P)_T} \tag{1.42}$$

na qual $(\partial z/\partial x)_y = 1/(\partial x/\partial z)_y$ foi usada duas vezes.

Logo, existem somente duas derivadas parciais independentes: $(\partial V_m/\partial T)_P$ e $(\partial V_m/\partial P)_T$. As outras quatro podem ser calculadas dessas duas e não precisam ser medidas. Definimos a **expansividade térmica** (ou **coeficiente de expansão cúbica**, ou **coeficiente de expansão térmica**) α (alfa) e a **compressibilidade isotérmica** κ (kapa) de uma substância por

$$\alpha(T, P) \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} = \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P \qquad \textbf{(1.43)*}$$

$$\kappa(T, P) \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n} = -\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T \qquad \textbf{(1.44)*}$$

α e κ mostram o quanto o volume de uma substância aumenta com a temperatura e diminui com a pressão. O propósito do fator $1/V$ nas definições é fazer com que α e κ sejam propriedades intensivas. Normalmente, α é positivo; no entanto, a água líquida diminui de volume com o aumento da temperatura entre 0°C e 4°C, a 1 atm. Podemos provar a partir das leis da termodinâmica que κ tem sempre de ser positivo (veja *Zemansky and Dittman,* Seção. 14-9, para ver a demonstração). A Eq. (1.42) pode ser escrita como

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m} = \frac{\alpha}{\kappa} \qquad (1.45)$$

Figura 1.14

Gráfico do volume molar da $H_2O(l)$ contra P e contra T.

EXEMPLO 1.3 α e κ de um gás ideal

Para um gás ideal, obtenha as expressões de α e κ e verifique que a Eq. (1.45) é válida.

Para determinar α e κ a partir das definições (1.43) e (1.44), precisamos das derivadas parciais de V_m. Logo, resolvemos a equação de estado do gás ideal $PV_m = RT$ para V_m e, a seguir, derivamos o resultado. Temos $V_m = RT/P$. A derivada em relação a T dá $(\partial V_m/\partial T)_P = R/P$. Assim,

$$\alpha = \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V_m}\left(\frac{R}{P}\right) = \frac{P}{RT}\frac{R}{P} = \frac{1}{T} \qquad (1.46)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V_m}\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{RT}{P}\right)\right]_T = -\frac{1}{V_m}\left(-\frac{RT}{P^2}\right) = \frac{1}{P} \qquad (1.47)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V_m}\right)\right]_{V_m} = \frac{R}{V_m} \qquad (1.48)$$

Mas, a partir de (1.45), temos que $(\partial P / \partial T)_{V_m} = \alpha/\kappa = T^{-1}/P^{-1} = P/T = nRTV^{-1}/T = R/V_m$, que concorda com (1.48).

Exercício

Para um gás obedecendo a equação de estado $V_m = RT/P + B(T)$, na qual $B(T)$ é uma função de T, (*a*) encontre α e κ; (*b*) encontre $(\partial P / \partial T)_{V_m}$ de duas maneiras diferentes. [*Resposta*: $\alpha = (R/P + dB/dT)/V_m$; $\kappa = RT/V_mP^2$; $(\partial P / \partial T)_{V_m} = P/T + P^2(dB/dT)/RT$.]

Para sólidos, α normalmente varia de 10^{-5} até 10^{-4} K^{-1}. Para líquidos, α normalmente vai de $10^{-3,5}$ até 10^{-3} K^{-1}. Para gases, α pode ser obtido a partir do α do gás ideal, que é $1/T$; portanto, para temperaturas de 100 até 1000 K, α para os gases fica na faixa de 10^{-2} a 10^{-3} K^{-1}.

Para sólidos, κ vai, normalmente, de 10^{-6} até 10^{-5} atm^{-1}. Para líquidos, κ é normalmente 10^{-4} atm^{-1}. A Eq. (1.47) para o gás ideal dá κ igual a 1 e 0,1 atm^{-1} para P igual a 1 e 10 atm, respectivamente. Sólidos e líquidos são muito menos compressíveis que os gases porque não há muito espaço livre entre as moléculas em líquidos e sólidos.

As grandezas α e κ podem ser usadas para determinar a variação de volume produzida por uma variação de T ou de P.

EXEMPLO 1.4 Expansão devido a um aumento de temperatura

Calcule o aumento percentual em volume produzido por um aumento de temperatura de 10°C em um líquido. Considere para o líquido um valor α típico de 0,001 K^{-1}, aproximadamente independente da temperatura.

A Eq. (1.43) dá $dV_P = \alpha V\, dT_P$. Como queremos somente uma resposta aproximada e como as variações em T e V são pequenas (α é pequeno), podemos aproximar a razão dV_P/dT_P pela razão $\Delta V_P/\Delta T_P$, envolvendo variações finitas, para obter $\Delta V_P/V \approx \alpha\, \Delta T_P =$ $(0{,}001\ K^{-1})(10\ K) = 0{,}01 = 1\%$.

Exercício

Para a água, a 80°C e 1 atm, $\alpha = 6{,}412_7 \times 10^{-4}\ K^{-1}$ e $\rho = 0{,}971792\ g/cm^3$. Usando a aproximação $dV_P/dT_P \approx \Delta V_P/\Delta T_P$ para ΔT_P pequeno, determine a massa específica da água a 81°C e 1 atm e compare com o valor real de 0,971166 g/cm^3. (*Resposta*: 0,971169 g/cm^3.)

1.8 CÁLCULO INTEGRAL

Foi feita a revisão do cálculo diferencial na Seção 1.6. Antes de fazermos a revisão do cálculo integral, lembremos alguns fatos a respeito dos somatórios.

Somatórios

A definição da notação de somatório é

$$\sum_{i=1}^{n} a_i \equiv a_1 + a_2 + \cdots + a_n \qquad \textbf{(1.49)*}$$

Por exemplo, $\sum_{i=1}^{3} i^2 = 1^2 + 2^2 + 3^2 = 14$. Quando os limites de um somatório são claros, eles frequentemente são omitidos. Algumas identidades que se seguem de (1.49) são (Problema 1.59)

$$\sum_{i=1}^{n} ca_i = c\sum_{i=1}^{n} a_i, \qquad \sum_{i=1}^{n}(a_i + b_i) = \sum_{i=1}^{n} a_i + \sum_{i=1}^{n} b_i \qquad \textbf{(1.50)*}$$

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m} a_i b_j = \sum_{i=1}^{n} a_i \sum_{j=1}^{m} b_j \qquad (1.51)$$

Cálculo Integral

Muitas vezes queremos encontrar uma função $y(x)$ cuja derivada é uma certa função $f(x)$ conhecida; $dy/dx = f(x)$. A função mais geral y que satisfaz a esta equação é denominada **integral indefinida** (ou *antiderivada*) de $f(x)$ e é representada por $\int f(x)dx$.

$$\text{Se} \quad dy/dx = f(x) \qquad \text{então} \quad y = \int f(x)\, dx \qquad \textbf{(1.52)*}$$

A função $f(x)$ que está sendo integrada em (1.52) é chamada **integrando**.

Como a derivada de uma constante é zero, a integral indefinida de qualquer função contém uma constante aditiva arbitrária. Por exemplo, se $f(x) = x$, sua integral indefinida $y(x)$ é $\frac{1}{2}x^2 + C$, na qual C é uma constante arbitrária. Este resultado é prontamente verificado mostrando-se que y satisfaz (1.52), isto é, mostrando que $(d/dx)(\frac{1}{2}x^2 + C) = x$. Para economizar espaço, tabelas de integrais indefinidas geralmente omitem a constante arbitrária C.

A partir das derivadas dadas na Seção 1.6, segue-se que

$$\int af(x)\, dx = a\int f(x)\, dx, \qquad \int [f(x) + g(x)]\, dx = \int f(x)\, dx + \int g(x)\, dx \quad \textbf{(1.53)*}$$

$$\int dx = x + C, \qquad \int x^n\,dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \qquad \text{na qual } n \neq -1 \tag{1.54*}$$

$$\int \frac{1}{x}\,dx = \ln x + C, \qquad \int e^{ax}dx = \frac{e^{ax}}{a} + C \tag{1.55*}$$

$$\int \operatorname{sen} ax\,dx = -\frac{\cos ax}{a} + C, \qquad \int \cos ax\,dx = \frac{\operatorname{sen} ax}{a} + C \tag{1.56*}$$

na qual a e n são constantes diferentes de zero e C é uma constante arbitrária. Para integrais mais complicadas do que aquelas que aparecem nas Eqs. (1.53) até (1.56), use uma tabela de integrais ou o site da internet, cujo endereço é integrals.wolfram.com, que resolve integrais indefinidas gratuitamente.

Um segundo conceito importante no cálculo integral é a integral definida. Seja $f(x)$ uma função contínua e a e b dois valores quaisquer de x. A **integral definida** de f entre os limites a e b é representada pelo símbolo

$$\int_a^b f(x)\,dx \tag{1.57}$$

A razão para a semelhança desta notação com uma integral indefinida ficará clara brevemente. A integral definida (1.57) é um número cujo valor é encontrado a partir da definição vista a seguir. Dividimos o intervalo de a até b em n subintervalos, cada um de largura Δx, no qual $\Delta x = (b - a)/n$ (veja a Fig. 1.15). Em cada subintervalo, escolhemos qualquer ponto que desejarmos, representando os pontos escolhidos por $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Calculamos $f(x)$ em cada um dos n pontos escolhidos e formamos a soma

$$\sum_{i=1}^{n} f(x_i)\Delta x = f(x_1)\Delta x + f(x_2)\Delta x + \cdots + f(x_n)\Delta x \tag{1.58}$$

Agora, fazemos o limite do somatório (1.58) quando o número de subintervalos n tende para o infinito e, consequentemente, quando a largura Δx de cada subintervalo tende para zero. Este limite é, por definição, a integral definida (1.57):

$$\int_a^b f(x)\,dx \equiv \lim_{\Delta x \to 0} \sum_{i=1}^{n} f(x_i)\Delta x \tag{1.59}$$

O motivo para esta definição é que o termo do lado direito de (1.59) ocorre muito frequentemente em problemas físicos.

Cada termo no somatório (1.58) é a área de um retângulo de largura Δx e de altura $f(x_i)$. Um retângulo típico é indicado pelo sombreado na Fig. 1.15. Quando fazemos o limite $\Delta x \to 0$, a área total destes n retângulos fica igual à área sob a curva $f(x)$ entre a e b. Assim, podemos interpretar a integral definida como uma área. Áreas que se localizam abaixo do eixo x, nas quais $f(x)$ é negativo, fazem contribuições negativas para a integral definida.

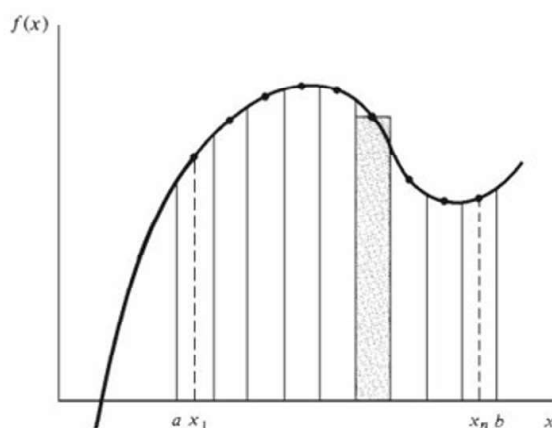



Figura 1.15

Definição da integral definida.

O uso da definição (1.59) para calcular uma integral definida seria tedioso. O teorema fundamental do cálculo integral (provado em qualquer livro de cálculo) nos permite calcular uma integral definida de $f(x)$ em termos de uma integral indefinida $y(x)$ de $f(x)$, como

$$\int_a^b f(x)\,dx = y(b) - y(a) \qquad \text{na qual } y(x) = \int f(x)\,dx \qquad \textbf{(1.60)*}$$

Por exemplo, se $f(x) = x$, $a = 2$, $b = 6$, podemos considerar $y = \frac{1}{2}x^2$ (ou $\frac{1}{2}x^2$ mais alguma constante) e (1.60) dá $\int_2^6 x\,dx = \frac{1}{2}x^2|_2^6 = \frac{1}{2}(6^2) - \frac{1}{2}(2^2) = 16$.

A variável de integração x na integral definida do lado esquerdo de (1.60) não aparece no resultado final (o lado direito desta equação). Logo, não importa que símbolo usamos para esta variável. Se calcularmos $\int_2^6 z\,dz$, ainda obteremos 16. Em geral, $\int_a^b f(x)dx = \int_a^b f(z)dz$. Por esta razão a variável de integração em uma integral definida é chamada de **variável muda** (ou **variável ligada**). (A variável de integração em uma integral indefinida não é uma variável muda.) Semelhantemente, não importa que símbolo usamos para o índice do somatório em (1.49). A substituição de i por j dá exatamente a mesma soma no lado direito, e i em (1.49) é um índice mudo.

Duas identidades que prontamente se seguem de (1.60) são $\int_a^b f(x)dx = -\int_b^a f(x)dx$ e $\int_a^b f(x)dx + \int_b^c f(x)dx = \int_a^c f(x)dx$.

Um método importante para calcular integrais é uma mudança de variáveis. Por exemplo, admita que desejamos calcular $\int_2^3 x\,exp(x^2)dx$. Seja $z \equiv x^2$; então $dz = 2x\,dx$, e

$$\int_2^3 xe^{x^2}\,dx = \frac{1}{2}\int_4^9 e^z\,dz = \frac{1}{2}e^z\Big|_4^9 = \frac{1}{2}(e^9 - e^4) = 4024{,}2$$

Observe que os limites foram mudados de acordo com a substituição $z = x^2$.

De (1.52), segue que a derivada de uma integral indefinida é igual ao integrando: $(d/dx)\int f(x)dx = f(x)$. Observe, no entanto, que uma integral definida é simplesmente um número e não uma função; portanto, $(d/dx)\int_a^b f(x)dx = 0$.

A integração em relação a x para uma função de duas variáveis é definida semelhantemente a (1.52) e (1.59). Se $y(x, z)$ é a função mais geral que satisfaz

$$\left[\frac{\partial y(x, z)}{\partial x}\right]_z = f(x, z) \qquad (1.61)$$

então a integral indefinida de $f(x, z)$, em relação a x, é

$$\int f(x, z)\,dx = y(x, z) \qquad (1.62)$$

Por exemplo, se $f(x, z) = xz^3$, então $y(x, z) = \frac{1}{2}x^2z^3 + g(z)$, onde g é uma função arbitrária de z. Se y satisfaz (1.61), podemos mostrar [em analogia com (1.60)] que uma integral definida de $f(x, z)$ é dada por

$$\int_a^b f(x, z)\,dx = y(b, z) - y(a, z) \qquad (1.63)$$

Por exemplo, $\int_2^6 xz^3dx = \frac{1}{2}(6^2)z^3 + g(z) - \frac{1}{2}(2^2)z^3 - g(z) = 16z^3$.

As integrais (1.62) e (1.63) são semelhantes às integrais ordinárias de uma função $f(x)$ de uma única variável, sendo que consideramos a segunda variável independente z nestas integrais como constante durante o processo de integração; z atua como um parâmetro em vez de uma variável. (Um **parâmetro** é uma grandeza que é constante em uma determinada circunstância, mas cujo valor pode mudar de uma circunstância para a outra. Por exemplo, na segunda lei de Newton $F = ma$, a massa m é um parâmetro. Para qualquer objeto em particular, m é constante, mas seu valor pode variar de um objeto para outro.) Ao contrário das

integrais (1.62) e (1.63), na termodinâmica muitas vezes integraremos uma função de duas ou mais variáveis em que todas as variáveis estão variando durante a integração. Tais integrais são denominadas integrais de linha e serão discutidas no Capítulo 2.

Um tipo muito comum de problema físico-químico é o uso da derivada conhecida dz/dx para determinar a variação Δz provocada pela variação Δx. Este tipo de problema é resolvido por integração. Normalmente, a propriedade z é uma função de duas variáveis x e y, e queremos a variação Δz devido a Δx, enquanto a propriedade y é mantida constante. Usamos a derivada parcial $(\partial z/\partial x)_y$, e esta derivada parcial é escrita como

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{dz_y}{dx_y} \qquad \textbf{(1.64)*}$$

onde dz_y e dx_y são as variações infinitesimais em z e em x, enquanto y é mantido constante.

EXEMPLO 1.5 Variação do volume com a pressão aplicada

Para a água líquida a 25°C, os dados de compressibilidade isotérmica na faixa de pressão de 1 até 401 bar são bem ajustados pela equação $\kappa = a + bP + cP^2$, na qual $a = 45{,}259 \times 10^{-6}\ \text{bar}^{-1}$, $b = -1{,}1706 \times 10^{-8}\ \text{bar}^{-2}$ e $c = 2{,}3214 \times 10^{-12}\ \text{bar}^{-3}$. O volume de um grama de água, a 25°C e 1 bar, é 1,002961 cm^3. Determine o volume de um grama de água a 25°C e 401 bar. Compare o valor com o valor experimental de 0,985846 cm^3.

Necessitamos encontrar uma variação de volume ΔV devido a uma variação de pressão ΔP a T constante. A compressibilidade é relacionada com a taxa de variação de V em relação a P, a T constante. A definição (1.44) de κ dá

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\frac{dV_T}{dP_T} \qquad (1.65)$$

em que os subscritos nas derivadas representam variações a T constante. Queremos determinar ΔV. Portanto, necessitamos integrar esta equação. As duas variáveis são V e P, uma vez que T é constante. Para integrar, necessitamos primeiro *separar as variáveis*, colocando todas as que dependem de V em um lado e todas as que dependem de P do outro lado. κ é uma propriedade intensiva que depende de T e P, e T é constante, assim, κ pertence ao lado P, como é óbvio da equação para κ dada no enunciado do problema. Para separar as variáveis, multiplicamos (1.65) por dP_T para obter

$$\kappa\, dP_T = -\frac{1}{V}\, dV_T$$

A seguir, integramos ambos os lados do estado inicial P_1, V_1 até o estado final P_2, V_2, onde P_1, V_1 e P_2 são conhecidos e T é constante:

$$-\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V}\, dV = \int_{P_1}^{P_2} \kappa\, dP = \int_{P_1}^{P_2} (a + bP + cP^2)\, dP$$

$$-\ln V\Big|_{V_1}^{V_2} = (aP + \tfrac{1}{2}bP^2 + \tfrac{1}{3}cP^3)\Big|_{P_1}^{P_2}$$

$$-(\ln V_2 - \ln V_1) = \ln(V_1/V_2) = a(P_2 - P_1) + \tfrac{1}{2}b(P_2^2 - P_1^2) + \tfrac{1}{3}c(P_2^3 - P_1^3)$$

$$\ln[(1{,}002961\ \text{cm}^3)/V_2] = 45{,}259 \times 10^{-6}\ \text{bar}^{-1}\,(400\ \text{bar})$$
$$- \tfrac{1}{2}(1{,}1706 \times 10^{-8}\ \text{bar}^{-2})(401^2 - 1^2)\text{bar}^2$$
$$+ \tfrac{1}{3}(2{,}3214 \times 10^{-12}\ \text{bar}^{-3})(401^3 - 1^3)\text{bar}^3$$

$$\ln[(1{,}002961\ \text{cm}^3)/V_2] = 0{,}0172123$$

$$(1{,}002961\ \text{cm}^3)/V_2 = 1{,}017361$$

$$V_2 = 0{,}985846\ \text{cm}^3$$

que é igual ao valor real 0,985846 cm^3.

Exercício

Um líquido com expansividade térmica α está inicialmente na temperatura T_1 e volume V_1. Se o líquido é aquecido de T_1 até T_2 a pressão constante, determine uma expressão para V_2 usando a aproximação de que α é independente de T. [*Resposta:* $\ln V_2 \approx \ln V_1 + \alpha(T_2 - T_1)$.]

Exercício

Para água líquida a 1 atm, dados de expansividade térmica na faixa de 25°C a 50°C são bem ajustados pela equação $\alpha = e + f(t/°\text{C}) + g(t/°\text{C})^2$, na qual t é a temperatura Celsius, $e = -1{,}00871 \times 10^{-5}\ \text{K}^{-1}$, $f = 1{,}20561 \times 10^{-5}\ \text{K}^{-1}$ e $g = -5{,}4150 \times 10^{-8}\ \text{K}^{-1}$. O volume de um grama de água a 30°C e 1 atm é 1,004372 cm³. Determine o volume de um grama de água a 50°C e 1 atm. Compare com o valor experimental 1,012109 cm³. (*Resposta*: 1,012109 cm³.)

Logaritmos

A integração de $1/x$ tem como resultado o logaritmo natural $\ln x$. Como logaritmos são usados com muita frequência nas deduções e cálculos de físico-química, vamos agora rever as suas propriedades. Se $x = a^s$, então o expoente s é denominado **logaritmo** (log) de x na base a: se $a^s = x$, então $\log_a x = s$. A base mais importante é o número irracional $e = 2{,}71828\ldots$, definido como o limite de $(1 + b)^{1/b}$ quando $b \to 0$. Logaritmos na base e são denominados **logaritmos naturais** e são escritos como $\ln x$. Para cálculos práticos, frequentemente usamos logaritmos na base 10, denominados **logaritmos decimais** e escritos como $\log x$, $\log_{10} x$ ou $\lg x$. Temos

$$\ln x \equiv \log_e x, \qquad \log x \equiv \log_{10} x \qquad \textbf{(1.66)*}$$

$$\text{Se } 10^t = x, \text{ então } \log x = t. \qquad \text{Se } e^s = x, \text{ então } \ln x = s. \qquad (1.67)$$

A partir de (1.67), temos

$$e^{\ln x} = x \qquad \text{e} \qquad 10^{\log x} = x \qquad (1.68)$$

De (1.67), segue-se que $\ln e^s = s$. Uma vez que $e^{\ln x} = x = \ln e^x$, as funções exponencial e logaritmo natural são inversas uma da outra. A função e^x é frequentemente escrita como $\exp x$. Assim, $\exp x \equiv e^x$. Como $e^1 = e$, $e^0 = 1$ e $e^{-\infty} = 0$, temos que $\ln e = 1$, $\ln 1 = 0$ e $\ln 0 = -\infty$. Podemos obter o logaritmo ou a exponencial somente de uma quantidade adimensional.

Algumas identidades que se seguem da definição (1.67) são

$$\ln xy = \ln x + \ln y, \qquad \ln(x/y) = \ln x - \ln y \qquad \textbf{(1.69)*}$$

$$\ln x^k = k \ln x \qquad \textbf{(1.70)*}$$

$$\ln x = (\log_{10} x)/(\log_{10} e) = \log_{10} x \ln 10 = 2{,}3026 \log_{10} x \qquad (1.71)$$

Para encontrar o log de um número maior do que 10^{100} ou menor do que 10^{-100}, que não podem ser introduzidos na maioria das calculadoras, usamos $\log(ab) = \log a + \log b$ e $\log 10^b = b$. Por exemplo,

$$\log_{10}(2{,}75 \times 10^{-150}) = \log_{10} 2{,}75 + \log_{10} 10^{-150} = 0{,}439 - 150 = -149{,}561$$

Para encontrar o antilog de um número maior do que 100 ou menor do que −100, procedemos da seguinte maneira. Sabendo que $\log_{10} x = -184{,}585$, então

$$x = 10^{-184{,}585} = 10^{-0{,}585} 10^{-184} = 0{,}260 \times 10^{-184} = 2{,}60 \times 10^{-185}$$

1.9 SUGESTÕES PARA ESTUDO

Uma reação comum a um curso de físico-química é um estudante pensar, "Este parece ser um curso difícil, de modo que é melhor eu decorar todas as equações ou não me sairei bem."

Tal reação é compreensível, especialmente porque muitos de nós tivemos professores que enfatizaram a memorização em vez do entendimento como o método de instrução.

Na realidade, comparativamente poucas equações precisam ser lembradas (elas foram marcadas com um asterisco), e a maioria delas são suficientemente simples para que o esforço de memorização seja pequeno. Ser capaz de reproduzir uma equação não é garantia de poder aplicar esta equação na resolução de problemas. Para usar uma equação corretamente, é preciso entendê-la. Entender envolve não somente saber o que os símbolos representam, mas também saber quando a equação pode ser usada e quando ela não pode ser usada. Todo mundo sabe a equação do gás ideal $PV = nRT$, mas é surpreendente a frequência com que os estudantes usam esta equação em problemas que envolvem líquidos ou sólidos. Outra parte do entendimento de uma equação é saber de onde a equação vem. Ela é simplesmente uma definição? Ou é uma lei que representa uma generalização das observações experimentais? Ou é uma regra empírica grosseira com validade somente aproximada? Ou é uma dedução das leis da termodinâmica obtida sem aproximações? Ou é uma dedução das leis de termodinâmica usando-se aproximações e, portanto, de validade limitada?

Para entender as equações importantes, você também deve saber os significados dos vários termos que foram definidos (sistema fechado, gás ideal etc.). Termos em negrito (por exemplo, **isoterma**) são usados para destacar termos muito importantes quando eles são definidos pela primeira vez. Termos de menor importância são escritos em itálico (por exemplo, *isóbara*). Se encontrar um termo cujo significado você esqueceu, consulte o índice; o número da página onde um termo está definido é impresso em negrito.

A resolução de problemas é essencial para a aprendizagem da físico-química. Sugestões para resolução de problemas são dadas na Seção 2.12. Uma boa ideia para testar sua compreensão de uma seção é resolver alguns problemas pertinentes logo que termine a respectiva seção. Não espere até sentir que tenha dominado uma seção para resolver alguns problemas. Os problemas neste livro são classificados por seção.

Mantenha as tarefas em dia. Deixar para estudar tudo na véspera não funciona em físico-química por causa dos muitos conceitos que têm de ser aprendidos e da necessidade de se praticar muito a resolução de problemas para dominar estes conceitos. A maioria dos estudantes acha que a físico-química requer muito mais tempo de estudo e de resolução de problemas do que um curso típico de faculdade; assim, tenha certeza de que você dedica tempo suficiente para este curso.

Faça do estudo um processo ativo. Leia tendo à mão um lápis e use-o para verificar as equações, sublinhar as ideias fundamentais, fazer notas à margem e para escrever abaixo perguntas que você quer fazer para seu professor. Separe os princípios básicos do que é simplesmente detalhe ilustrativo e divagação. Neste livro, material histórico, material mais avançado e pontos secundários estão impressos em letras menores.

Depois de ler uma seção, faça um resumo escrito dos pontos mais importantes. Esta é uma maneira muito mais eficaz de aprendizagem do que obter material para uma releitura. Você poderia pensar que é um desperdício de tempo fazer resumos, pois existem resumos dos capítulos no livro. Porém, preparar o seu próprio resumo fará com que o material seja muito mais significativo para você do que se você simplesmente lesse o resumo ao final do capítulo.

Um psicólogo realizou um projeto sobre a melhora dos hábitos de estudo que aumentou muito as notas dos estudantes. Uma técnica fundamental usada foi que os estudantes fechassem o livro-texto ao término de cada seção e passassem alguns minutos fazendo um esboço do material; o esboço era então comparado contra a seção do livro. [L. Fox in R. Ulrich et al. (eds.), *Control of Human Behavior;* Scott, Foresman, 1966, pp. 85-90.]

Antes de ler um capítulo em detalhes, primeiro dê uma olhada nele, lendo somente os títulos das seções, o primeiro parágrafo de cada seção, o resumo e alguns dos problemas ao término do capítulo. Isto dá uma ideia da estrutura do capítulo e faz a leitura de cada seção mais significativa. Ler os problemas primeiro faz com que você saiba o que é esperado que aprenda no capítulo.

Você poderia tentar estudar ocasionalmente com outra pessoa. Discutir problemas com outra pessoa pode ajudar a clarificar o material em sua mente.

Reserve bastante tempo para dedicar a este curso. Físico-química é um assunto exigente e requer um investimento significativo de tempo para aprender. Uma pesquisa sobre estu-

dantes de violino revelou que aqueles considerados melhores tinham acumulado, na idade de 18 anos, uma média de 7400 horas de prática durante sua vida, comparado com 5300 horas para aqueles violinistas considerados somente como bons e 3400 horas de prática para violinistas com uma habilidade de tocar ainda pequena [K. A. Ericsson et al., *Psychologic. Rev.*, **100**, 363 (1993)]. Estudos de especialistas em xadrez, esportes e medicina descobriram fortes correlações semelhantes entre o nível de conhecimentos e a quantidade de prática. Ericsson enunciou que "A evidência extensiva para modificabilidade através do aumento da prática levou que eu e meus colegas questionássemos se há qualquer evidência firme de que talento inato é uma condição prévia necessária para o desenvolvimento da performance de especialistas" [veja G. Schraw, *Educ. Psychol. Rev.*, **17**, 389 (2005)].

Um apoio adicional para a importância fundamental do esforço são os seguintes enunciados (C. S. Dweck, *Scientific American Mind,* Dec. 2007, p. 36): "a pesquisa está convergindo para a conclusão de que uma grande realização, e até mesmo o que nós chamamos gênio, é normalmente o resultado de anos de paixão e dedicação e não algo que flui naturalmente de um dom"; "trabalho duro e disciplina contribuem muito mais para o sucesso na escola do que o Q.I."; "estudos mostram que ensinar as pessoas ... a se concentrar no esforço em vez de inteligência ou talento ajuda a fazer com que elas tenham grande sucesso na escola e na vida."

Ericsson enfatiza a importância da prática *deliberada*: "a prática deliberada é uma atividade altamente estruturada com o objetivo explícito de melhorar o desempenho. São inventadas tarefas específicas para superar deficiências e o desempenho é monitorado cuidadosamente para fornecer sugestões de modos que o melhorem ainda mais." [K. A. Ericsson et al., Psychologic. Rev., **100**, 363 (1993)]. É uma boa ideia analisar os tipos de erros que você está cometendo em físico-química e deliberadamente buscar melhorar nas áreas em que é deficiente. Se você está resolvendo problemas de forma errada porque está cometendo erros em cálculo ou álgebra, pratique fazendo derivadas e integrais. Se você resolve problemas de forma errada porque está sendo inconsistente com as unidades, habitue-se a incluir sempre as unidades de cada grandeza quando resolver os problemas, e espere para ter certeza que as unidades se cancelam fornecendo as unidades adequadas para a resposta; tenha certeza que sabe quais são as unidades do SI para cada grandeza física encontrada. Se está resolvendo problemas de forma errada ou é incapaz de resolver problemas porque você negligencia ou interpreta mal ou troca as condições dadas nos problemas, tenha certeza de que está familiarizado com as definições precisas de termos como, por exemplo, isoterma e adiabática; preste bastante atenção, quando ler um problema, em quais são as condições, e quando você aprende equações com asterisco, também tenha certeza de aprender as condições de aplicabilidade para cada equação.

Onde estudar? Pesquisas mostraram que aqueles que estudam em um lugar sossegado se saem melhor do que os que estudam em um lugar com muitas distrações.

Durma bem. A pesquisa sobre violinistas mencionada anteriormente encontrou que os violinistas consideraram dormir bem um fator importante para melhorar o desempenho, e os dois melhores grupos de violinistas dormiam em média 5 horas a mais de sono por semana que o mais baixo nível de violinistas. Estudantes de faculdade notoriamente dormem menos do que deveriam. Numerosos estudos mostraram os efeitos negativos da falta de sono sobre o desempenho físico e mental. (Para o divertido e perspicaz informe sobre estudantes universitários, veja A. R. Cohen, *Harvard Magazine*, Nov.-Dec. 2001, p. 83–www.harvardmagazine.com/on-line/l10190.html.)

Algumas sugestões para ajudar você a se preparar para as provas são

1. Aprenda o significado de todos os termos em negrito.
2. Memorize todas as equações com asterisco *e* suas condições de aplicabilidade. (Não memorize as equações sem asterisco.)
3. Tenha certeza que você *compreende* todas as equações com asterisco.
4. Reveja suas notas de aula.
5. Refaça os problemas da lição de casa que você teve dificuldade.
6. Estude alguns problemas não assinalados para prática adicional.
7. Faça resumos se você ainda não fez.
8. Verifique se compreende todos os conceitos mencionados nos resumos de final de capítulo.

9. Certifique-se de que pode fazer cada um dos tipos de cálculo apresentados nos resumos.
10. Prepare uma prova para testar o seu conhecimento escolhendo alguns problemas da lição de casa pertinentes e tente resolvê-los no tempo de duração da prova.

Meus estudantes me perguntam frequentemente se o fato de eles terem de aprender somente as equações com asterisco significa que os problemas que necessitam do uso de equações sem asterisco não vão cair na prova. Minha resposta é que se uma equação sem asterisco é necessária, ela estará incluída na informação que é dada na prova.

Já que, da mesma forma que todos nós, sua capacidade para compreender e aprender é finita e seu tempo disponível é limitado, é melhor aceitar o fato de que provavelmente haverá algum material que você pode não compreender completamente. Ninguém compreende tudo completamente.

1.10 RESUMO

As quatro áreas da físico-química são termodinâmica, química quântica, mecânica estatística e cinética.

A termodinâmica estuda as relações entre as propriedades macroscópicas de um sistema em equilíbrio. Alguns importantes conceitos na termodinâmica são *sistema* (*aberto* versus *fechado*; *isolado* versus *não isolado*; *homogêneo* versus *heterogêneo*); *vizinhanças*; *fronteiras* (*rígida* versus *não rígida*; *permeável* versus *impermeável*; *adiabática* versus *condutora térmica*); *equilíbrio* (*mecânico*, *material*, *térmico*); *funções de estado* (*extensivas* versus *intensivas*); *fase*; e *equação de estado*.

A temperatura foi definida como uma função de estado intensiva que tem o mesmo valor para dois sistemas em equilíbrio térmico e valores diferentes para dois sistemas que não estão em equilíbrio térmico. A montagem de uma escala de temperatura é arbitrária, mas escolhemos usar a escala absoluta do gás ideal definida pela Eq. (1.15).

Um gás ideal é aquele que obedece à equação de estado $PV = nRT$. Gases reais obedecem a esta equação somente no limite de massa específica zero. Em temperaturas e pressões comuns, a aproximação do gás ideal geralmente será adequada para os nossos propósitos. Para uma mistura de gases ideais, $PV = n_{tot}RT$. A pressão parcial do gás i em qualquer mistura é $P_i \equiv x_i P$, onde a fração molar de i é $x_i \equiv n_i/n_{tot}$.

O cálculo diferencial e integral foi revisto e algumas relações úteis envolvendo derivadas parciais foram dadas [Eqs. (1.30), (1.32), (1.34) e (1.36)].

As propriedades termodinâmicas α (expansividade térmica) e κ (compressibilidade isotérmica) são definidas por $\alpha \equiv (1/V)\,(\partial V/\partial T)_P$ e $\kappa \equiv -(1/V)\,(\partial V/\partial P)_T$ para um sistema de composição fixa.

Compreensão, em lugar de memorização automática, é a chave para aprender físico-química.

Tipos importantes de cálculos considerados neste capítulo incluem

- Cálculo da P (ou V ou T) de um gás ideal ou uma mistura de gases ideais usando $PV = nRT$.
- Cálculo da massa molar de um gás ideal usando $PV = nRT$ e $n = m/M$.
- Cálculo da massa específica de um gás ideal.
- Cálculos envolvendo pressões parciais.
- Uso de α e κ para determinar variações de volume produzidas por mudanças na T ou na P.
- Derivadas ordinárias e derivadas parciais de funções.
- Integração indefinida e definida de funções.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA E FONTES DE DADOS

Temperatura: *Quinn; Shoemaker; Garland, e Nibler*, cap. XVIII; *McGlashan*, cap. 3; *Zemansky e Dittman*, cap. 1. Medidas de pressão: *Rossitel; Hamilton e Baetzold*, vol. VI, cap. 2. Cálculo: C. E. Swartz, *Used Math for the First Two Years of College Science*, Prentice-Hall, 1973.

Valores de ρ, α e κ: *Landolt-Börnstein*, 6. ed., vol. 11, part 1, pp. 378-731.

PROBLEMAS

Seção 1.2

1.1 Verdadeiro ou falso? (*a*) Um sistema fechado não pode interagir com suas vizinhanças. (*b*) Massa específica é uma propriedade intensiva. (*c*) O Oceano Atlântico é um sistema aberto. (*d*) Um sistema homogêneo tem que ser uma substância pura. (*e*) Um sistema contendo apenas uma substância tem que ser homogêneo.

1.2 Diga se cada um dos sistemas vistos a seguir é fechado ou aberto e se é isolado ou não isolado: (*a*) um sistema envolvido por paredes rígidas, impermeáveis e condutoras térmicas; (*b*) um ser humano; (*c*) o planeta Terra.

1.3 Quantas fases existem em um sistema que consiste em (*a*) $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$ e $CO_2(g)$; (*b*) três pedaços de AgBr sólido, um pedaço de AgCl sólido e uma solução aquosa saturada desses sais.

1.4 Explique por que a definição de uma parede adiabática na Seção 1.2 especifica que a parede é rígida e impermeável.

1.5 A massa específica do Au é 19,3 g/cm³ à temperatura ambiente e 1 atm. (*a*) Expresse esta massa específica em kg/m³. (*b*) Se o ouro é vendido por US\$800 por onça-troy (*troy ounce*), qual seria o preço de um metro cúbico de ouro? Uma *troy ounce* = 480 gramas, 1 grama = $\frac{1}{7000}$ libras, 1 libra = 453,59 g.

Seção 1.4

1.6 Verdadeiro ou falso? (*a*) Um grama é o número de Avogadro vezes 1 u. (*b*) O número de Avogadro N_A não tem nenhuma unidade. (*c*) Frações molares são propriedades intensivas. (*d*) Um mol de água contém o número de Avogadro de moléculas de água.

1.7 Para o O_2, dê (*a*) o peso molecular; (*b*) a massa molecular; (*c*) a massa molecular relativa; (*d*) a massa molar.

1.8 Uma solução de HCl em água é 12,0% de HCl em massa. Encontre as frações molares de HCl e H_2O nesta solução.

1.9 Calcule a massa em gramas de (*a*) um átomo de carbono; (*b*) uma molécula de água.

1.10 Na temperatura ambiente, a massa específica do Po é 9,20 g/cm³ e seu isótopo com maior tempo de vida tem número de massa 209. A estrutura do Po sólido pode ser descrita como se segue. Imagine uma camada de cubos como na Fig. 23.8, mas com muito mais cubos; o comprimento da aresta de cada cubo é considerado como igual ao diâmetro de um átomo de Po; então coloque outro cubo diretamente sobre cada cubo na primeira camada e alinhe-os, formando, portanto, uma segunda camada; a seguir adicione cubos diretamente sobre a segunda camada para formar uma terceira camada, e assim por diante. Se um átomo de Po é colocado dentro de cada cubo com o núcleo atômico no centro do mesmo, temos a estrutura do Po. (*a*) Determine o volume de um mol de Po. (*b*) Encontre o volume do cubo que envolve um átomo de Po no sólido. (*c*) Calcule o diâmetro de um átomo de Po. (*d*) Determine número de átomos de Po presentes em uma nanopartícula esférica de Po cujo diâmetro é 2 nm. (*e*) Repita o item (*d*) para uma nanopartícula esférica de Po de diâmetro igual a 100 nm. (*f*) Para uma nanopartícula cúbica de Po, cujo comprimento da aresta é 2 nm, calcule a porcentagem de átomos de Po que estão na superfície da partícula. (*g*) Repita o item (*f*) para uma partícula cúbica de Po com comprimento da aresta igual a 100 nm. (O aumento percentual de átomos na superfície quando o tamanho da partícula diminui é uma das razões das propriedades de os nanomateriais variarem com o tamanho.)

Seção 1.5

1.11 Verdadeiro ou falso? (*a*) Na escala Celsius, o ponto de ebulição da água é um pouco menor do que 100,00°C. (*b*) Dobrar a temperatura absoluta de um gás ideal, mantendo o volume e a quantidade de gás constantes, duplicará a pressão. (*c*) A razão PV/mT é a mesma para todos os gases no limite de pressão zero. (*d*) A razão PV/nT é a mesma para todos os gases no limite de pressão zero. (*e*) Todos os gases ideais têm a mesma massa específica a 25°C e 1 bar. (*f*) Todos os gases ideais têm o mesmo número de moléculas por unidade de volume a 25°C e 10 bar.

1.12 Faça as seguintes conversões: (*a*) 5,5 m³ para cm³; (*b*) 1,0 GPa para bar (onde 1 GPa ≡ 10^9 Pa); (*c*) 1,000 hPa para torr (onde 1 hPa ≡ 10^2 Pa); (*d*) 1,5 g/cm³ para kg/m³.

1.13 Na Fig. 1.2, se os níveis de mercúrio nos ramos esquerdo e direito do manômetro estão 30,43 e 20,21 cm, respectivamente, acima da base do manômetro, e se a pressão barométrica é 754,6 torr, encontre a pressão no sistema. Despreze as correções de temperatura nas leituras do manômetro e do barômetro.

1.14 (*a*) Um físico do século XVII construiu um barômetro de água que passava através de um buraco no telhado da sua casa, de forma que os vizinhos dele podiam predizer o tempo pela altura da água. Suponha que a 25°C um barômetro de mercúrio forneça a leitura de 30,0 in. Qual seria a altura correspondente da coluna em um barômetro de água? As massas específicas do mercúrio e da água, a 25°C, são 13,53 e 0,997 g/cm³, respectivamente. (*b*) Que pressão em atmosferas corresponde uma leitura de 30,0 in em um barômetro de mercúrio, a 25°C, em um local onde g = 978 cm/s²?

1.15 Obtenha a Eq. (1.17) a partir da Eq. (1.18).

1.16 (*a*) Qual é a pressão exercida por 24,0 g de dióxido de carbono em um vaso de 5,00 L a 0°C? (*b*) Uma regra prática é que 1 mol de gás ocupa 1 ft³ a temperatura e pressão ambientes (25°C e 1 atm). Calcule o erro percentual nesta regra. Uma polegada = 2,54 cm.

1.17 Uma amostra de 65 mg de um gás ideal na pressão de 0,800 bar tem seu volume duplicado e sua temperatura triplicada. Determine a pressão final.

1.18 Para um certo hidrocarboneto gasoso, 20,0 mg exercem uma pressão de 24,7 torr em um vaso de 500 cm³ a 25°C. Determine a massa molar e a massa molecular e identifique o gás.

1.19 Determine a massa específica do N_2 a 20°C e 0,667 bar.

1.20 Para 1,0000 mol de N_2 gasoso a 0,00°C, os seguintes volumes são observados em função da pressão:

P/atm	1,0000	3,0000	5,0000
V/cm³	22405	7461,4	4473,1

Calcule e faça o gráfico de PV/nT contra P para esses três pontos e extrapole para $P = 0$ de modo a obter R.

1.21 A massa específica medida de uma certa amina gasosa, a 0°C, em função da pressão é

P/atm	0,2000	0,5000	0,8000
ρ/(g/L)	0,2796	0,7080	1,1476

Faça o gráfico de P/ρ contra P e extrapole para $P = 0$ de modo a determinar uma massa molecular exata. Identifique o gás.

1.22 Depois que 1,60 mol de NH_3 gasoso é colocado em um recipiente de 1600 cm^3 a 25°C, o recipiente é aquecido até 500 K. Nesta temperatura, a amônia é parcialmente decomposta a N_2 e H_2 e a medida da pressão fornece 4,85 MPa. Determine o número de mols de cada componente presente a 500 K.

1.23 Um estudante tenta combinar a lei de Boyle e a lei de Charles conforme vemos a seguir. "Temos $PV = K_1$ e $V/T = K_2$. Iguais multiplicados por iguais são iguais; a multiplicação de uma equação pela outra dá $PV^2/T = K_1K_2$. O produto K_1K_2 de duas constantes é uma constante, de modo que PV^2/T é uma constante para uma quantidade fixa de gás ideal." Qual é a falácia neste raciocínio?

1.24 Prove que as equações $PV/T = C_1$, para m constante, e $V/m = C_2$, para T e P constantes, conduzem a PV/mT = uma constante.

1.25 Uma certa mistura gasosa está em uma pressão de 3450 kPa e é constituída de 20,0 g de O_2 e 30,0 g de CO_2. Determine a pressão parcial de CO_2.

1.26 Um recipiente de 1,00 L com metano a uma pressão de 10,0 kPa é conectado a um recipiente de 3,00 L com hidrogênio a 20,0 kPa; ambos os recipientes estão na mesma temperatura. (*a*) Depois que os gases se misturam, qual é a pressão total? (*b*) Qual é a fração molar de cada componente na mistura?

1.27 Um estudante decompõe $KClO_3$ e obtém 36,5 cm^3 de O_2 sobre água a 23°C. O barômetro do laboratório fornece a leitura de 751 torr. A pressão do vapor d'água, a 23°C, é 21,1 torr. Determine o volume que o oxigênio seco ocuparia a 0°C e 1,000 atm.

1.28 Dois bulbos evacuados de volumes iguais estão conectados por um tubo de volume desprezível. Um bulbo é colocado em um banho de temperatura constante a 200 K e o outro em um banho a 300 K. A seguir, 1,00 mol de um gás ideal é injetado no sistema. Determine o número final de mols de gás em cada bulbo.

1.29 Uma bomba de difusão a óleo ajudada por uma bomba mecânica pode rapidamente produzir um "vácuo" com pressão de 10^{-6} torr. Várias bombas de vácuo especiais podem reduzir P a 10^{-11} torr. A 25°C, calcule o número de moléculas por cm^3 em um gás a (*a*) 1 atm; (*b*) 10^{-6} torr; (*c*) 10^{-11} torr.

1.30 Uma certa mistura de He e Ne em um frasco de 356 cm^3 pesa 0,1480 g e está a 20,0°C e 748 torr. Determine a massa e a fração molar do He presente.

1.31 O raio da Terra é igual a $6{,}37 \times 10^6$ m. Determine a massa da atmosfera da Terra. (Despreze a dependência de g com a altitude.)

1.32 (*a*) Se $10^5 P/\text{bar} = 9{,}4$, qual é a P? (*b*) Se $10^{-2}T/\text{K} = 4{,}60$, qual é a T? (*c*) Se $P/(10^3 \text{ bar}) = 1{,}2$, qual é a P? (*d*) Se $10^3(\text{K}/T) = 3{,}20$, qual é a T?

1.33 Uma certa mistura de N_2 e O_2 tem uma massa específica de 1,185 g/L a 25°C e 101,3 kPa. Determine a fração molar de O_2 na mistura. (*Sugestão:* Os dados fornecidos e as incógnitas são, todos, propriedades intensivas, assim o problema pode ser resolvido considerando-se qualquer quantidade fixa conveniente de mistura.)

1.34 As frações molares dos componentes principais do ar seco, a nível do mar, são $x_{N_2} = 0{,}78$, $x_{O_2} = 0{,}21$, $x_{Ar} = 0{,}0093$, $x_{CO_2} =$ 0,0004. (*a*) Determine a pressão parcial de cada um destes gases no ar seco a 1,00 atm e 20°C. (*b*) Determine a massa de cada um destes gases em uma sala de 15 ft × 20 ft × 10 ft, a 20°C, se a leitura do barômetro é 740 torr e a umidade relativa é zero. Determine também a massa específica do ar na sala. Quem tem maior massa, você ou o ar na sala deste problema?

Seção 1.6

1.35 Na Fig. 1.15, marque todos os pontos onde df/dx é zero e circule cada região da curva onde df/dx é negativa.

1.36 Seja $y = x^2 + x - 1$. Determine o coeficiente angular da curva de y contra x em $x = 1$ traçando a reta tangente à curva em $x = 1$, e determine seu coeficiente angular. Compare seu resultado com o coeficiente angular exato determinado através do cálculo.

1.37 Determine d/dx de (*a*) $2x^3e^{-3x}$; (*b*) $4e^{-3x^2} + 12$; (*c*) $\ln 2x$; (*d*) $1/(1-x)$; (*e*) $x/(x+1)$; (*f*) $\ln(1-e^{-2x})$; (*g*) $\text{sen}^2\, 3x$.

1.38 (*a*) Determine dy/dx se $xy = y - 2$. (*b*) Determine $d^2(x^2e^{3x})/dx^2$. (*c*) Determine dy se $y = 5x^2 - 3x + 2/x - 1$.

1.39 Use uma calculadora para determinar: (*a*) $\lim_{x\to 0} x^x$ para $x > 0$; (*b*) $\lim_{x\to 0}(1+x)^{1/x}$.

1.40 (*a*) Calcule a primeira derivada da função $y = e^{x^2}$ em $x = 2$ usando uma calculadora para calcular $\Delta y/\Delta x$ para $\Delta x = 0{,}1$; 0,01; 0,001 etc. Observe a perda de algarismos significativos em Δy quando Δx diminui. Se você tiver uma calculadora programável, pode tentar programar este problema. (*b*) Compare seu resultado em (*a*) com a resposta exata.

1.41 Determine $\partial/\partial y$ de: (*a*) $5x^2 + y + \text{sen}(axy) + 3$; (*b*) $\cos(by^2z)$; (*c*) $xe^{x/y}$; (*d*) $\tan(3x+1)$; (*e*) $1/(e^{-a/y}+1)$; (*f*) $f(x)g(y)h(z)$.

1.42 Determine $(\partial/\partial T)_{P,n}$ de (*a*) nRT/P; (*b*) P/nRT^2 (em que R é uma constante).

1.43 (*a*) Se $y = 4x^3 + 6x$, determine dy. (*b*) Se $z = 3x^2y^3$, determine dz. (*c*) Se $P = nRT/V$, no qual R é uma constante e todas as outra grandezas são variáveis, determine dP.

1.44 Se c é uma constante e todas as outras letras são variáveis, determine (*a*) $d(PV)$; (*b*) $d(1/T)$; (*c*) $d(cT^2)$; (*d*) $d(U + PV)$.

1.45 Seja $z = x^5/y^3$. Calcule as quatro derivadas parciais de segunda ordem de z; verifique que $\partial^2z/(\partial x\, \partial y) = \partial^2z/(\partial y\, \partial x)$.

1.46 (*a*) Para um gás ideal, use uma equação como (1.30) para mostrar que $dP = P(n^{-1}\,dn + T^{-1}\,dT - V^{-1}\,dV)$ (que pode ser escrita como $d\ln P = d\ln n + d\ln T - d\ln V$). (*b*) Suponha que 1,0000 mol de gás ideal a 300,00 K em um recipiente de 30,000 L tem sua temperatura aumentada de 1,00 K e seu volume aumentado de 0,050 L. Use o resultado de (*a*) para calcular a variação de pressão, ΔP. (c) Calcule ΔP exatamente para a variação em (*b*) e compare com a estimativa dada por dP.

Seção 1.7

1.47 Determine o volume molar de um gás ideal a 20,0°C e 1,000 bar.

1.48 (*a*) Escreva a equação de van der Waals (1.39) usando o volume molar em vez de V e n. (*b*) Se usamos bars, centímetros cúbicos, mols e kelvins como as unidades de P, V, n e T, quais as unidades de a e de b na equação de van der Waals?

1.49 Para um líquido obedecendo à equação de estado (1.40), encontre as expressões para α e κ.

1.50 Para H_2O a 50°C e 1 atm, ρ = 0,98804 g/cm^3 e κ = 4,4 × 10^{-10} Pa^{-1}. (*a*) Determine o volume molar da água a 50°C e 1 atm. (*b*) Determine o volume molar da água a 50°C e 100 atm. Despreze a dependência de κ com a pressão.

1.51 Para um gás ideal: (*a*) esboce algumas isóbaras em um diagrama V_m-T; (*b*) esboce algumas isócoras em um diagrama P-T.

1.52 Um gás hipotético obedece à equação de estado $PV = nRT(1 + aP)$, onde a é uma constante. Para este gás: (*a*) mostre que $\alpha = 1/T$ e $\kappa = 1/P(1 + aP)$; (*b*) verifique que $(\partial P/\partial T)_V = \alpha/\kappa$.

1.53 Use as seguintes massas específicas da água como uma função de T e P para calcular α, κ e $(\partial P/\partial T)_{V_m}$ para água a 25°C e 1 atm: 0,997044 g/cm^3 a 25°C e 1 atm; 0,996783 g/cm^3 a 26°C e 1 atm; 0,997092 g/cm^3 a 25°C e 2 atm.

1.54 Traçando as tangentes e medindo seus coeficientes angulares, use a Fig. 1.14 para calcular para água: (*a*) α a 100°C e 500 bar; (*b*) κ a 300°C e 2000 bar.

1.55 Para H_2O a 17°C e 1 atm, $\alpha = 1{,}7 \times 10^{-4}$ K^{-1} e $\kappa = 4{,}7 \times 10^{-5}$ atm^{-1}. Um recipiente fechado, rígido, é completamente preenchido com água líquida a 14°C e 1 atm. Se a temperatura é elevada para 20°C, calcule a pressão no recipiente. Despreze a dependência de α e κ com temperatura e pressão.

1.56 Dê uma explicação molecular para cada um dos seguintes fatos. (*a*) Para sólidos e líquidos, κ geralmente diminui com o aumento da pressão. (*b*) Para sólidos e líquidos, $(\partial\kappa/\partial T)_P$ é normalmente positivo.

1.57 Calcule o aumento de pressão necessário para diminuir isotermicamente de 1%, a 1 atm, o volume de (*a*) um sólido típico com $\kappa = 5 \times 10^{-6}$ atm^{-1}; (*b*) um líquido típico com $\kappa = 1 \times 10^{-4}$ atm^{-1}.

Seção 1.8

1.58 (*a*) Calcule $\sum_{J=0}^{4}(2J+1)$. (*b*) Escreva a expressão $x_1V_1 + x_2V_2 + \circ + x_sV_s$ usando a notação de somatório. (*c*) Escreva os termos individuais da soma dupla $\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=4}^{6} b_{ij}$.

1.59 Prove as identidades das somas em (1.50) e (1.51). (*Sugestão:* Escreva os termos individuais das somas.)

1.60 Calcule: (*a*) $\int_3^{-2}(2V+5V^2)dV$; (*b*) $\int_2^4 V^{-1}dV$; (*c*) $\int_1^{\infty} V^{-3}dV$; (*d*) $\int_0^{\pi/2} x^2\cos x^3 dx$.

1.61 Determine (*a*) $\int \text{sen}\, ax\, dx$; (*b*) $\int_0^{\pi} \text{sen}\, ax\, dx$; (*c*) $(d/da)\int_0^{\pi} \text{sen}\, ax\, dx$; (*d*) $\int (a/T^2)\, dT$.

1.62 Para $H_2O(l)$ a 50°C e 1atm, $\alpha = 4{,}576 \times 10^{-4}$ K^{-1}, $\kappa = 44{,}17 \times 10^{-6}$ bar^{-1} e V_m = 18,2334 cm^3/mol. (*a*) Calcule o V_{m,H_2O} a 52°C e 1 atm e compare o resultado com o valor experimental 18,2504 cm^3/mol. Despreze a dependência de α com a temperatura. (*b*) Calcule o V_{m,H_2O} a 50°C e 200 bar e compare o resultado com o valor experimental 18,078 cm^3/mol.

1.63 Diga se cada uma das expressões a seguir é um número ou é uma função de x: (*a*) $\int e^{x^2}dx$; (*b*) $\int_1^2 e^{x^2}dx$; (*c*) $\sum_{x=1}^{203} e^{x^2}$.

1.64 Diga em qual das expressões a seguir t é uma variável muda: (*a*) $\int e^{t^2}dt$; (*b*) $\int_0^3 e^{t^2}dt$; (*c*) $\sum_{t=1}^{100} t^5$.

1.65 (*a*) Se $df(x)/dx = 2x^3 + 3e^{5x}$, determine $f(x)$. (*b*) Se $\int f(x)dx = 3x^8 + C$, onde C é uma constante, encontre $f(x)$.

1.66 (*a*) Use uma calculadora programável ou um computador para obter valores aproximados para a integral $\int_2^3 x^2dx$ calculando o somatório (1.58) para Δx = 0,1; 0,01 e 0,001; escolha os valores de x_i na extremidade esquerda de cada subintervalo. Compare seus resultados com o valor exato. (*b*) Use (1.58) com Δx = 0,01 para obter um valor aproximado de $\int_0^1 e^{-x^2}dx$.

1.67 (*a*) Determine $\log_{10}(4{,}2 \times 10^{1750})$. (*b*) Determine $\ln(6{,}0 \times 10^{-200})$. (*c*) Se $\log_{10} y = -138{,}265$, determine y. (*d*) Se $\ln z$ = 260,433, determine z.

1.68 Determine (*a*) $\log_2 32$; (*b*) $\log_{43} 1$.

Aspectos Gerais

1.69 Classifique cada uma das seguintes propriedades como intensiva ou extensiva; (*a*) temperatura; (*b*) massa; (*c*) massa específica; (*d*) intensidade de campo elétrico; (*e*) α; (*f*) fração molar de um componente.

1.70 Para O_2 gasoso em equilíbrio térmico com enxofre em ebulição, foram obtidos os seguintes valores de PV_m contra P:

P/torr	1000	500	250
PV_m/(L atm mol^{-1})	59,03	58,97	58,93

(Como P tem unidades de pressão, P/torr é adimensional.) A partir do gráfico destes dados, determine o ponto de ebulição do enxofre.

1.71 Verdadeiro ou falso? (*a*) Todo sistema isolado é fechado. (*b*) Todo sistema fechado é isolado. (*c*) Para uma quantidade constante de um gás ideal, o produto PV permanece constante durante qualquer processo. (*d*) A pressão de uma mistura gasosa não ideal é igual à soma das pressões parciais definidas por $P_i \equiv x_iP$. (*e*) dy/dx é igual a $\Delta y/\Delta x$ para todas as funções y. (*f*) dy/dx é igual a $\Delta y/\Delta x$ somente para as funções que variam linearmente com x de acordo com $y = mx + b$. (*g*) $\ln(b/a) = -\ln(a/b)$. (*h*) Se $\ln x$ é negativo, então x se localiza entre 0 e 1. (*i*) As isotermas de um gás ideal afastadas dos eixos de um diagrama de P contra V correspondem a temperaturas mais elevadas. (*j*) A derivada parcial $(\partial P/\partial T)_V$ é uma quantidade infinitesimalmente pequena. (*k*) Se G é uma função de T e P, então $dG = (\partial G/\partial T)_P + (\partial G/\partial P)_T$.

CAPÍTULO

2

A Primeira Lei da Termodinâmica

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

O Capítulo 1 apresentou parte do vocabulário da termodinâmica e definiu a importante função de estado temperatura. Outra função de estado fundamental na termodinâmica é a energia interna U, cuja existência é postulada pela primeira lei da termodinâmica; esta lei é o tópico principal do Capítulo 2. A primeira lei afirma que a energia total do sistema mais as vizinhanças permanece constante (é conservada). Intimamente relacionada à energia interna é a função de estado entalpia H, definida na Seção 2.5. Outras importantes funções de estado apresentadas no presente capítulo são as capacidades caloríficas a volume constante e a pressão constante, C_V e C_P (Seção 2.6), que fornecem as velocidades de mudança da energia interna e da entalpia com a temperatura [Eq. (2.53)]. Como uma preparação para o tema principal do presente capítulo, a Seção 2.1 revê a mecânica clássica.

A energia interna de um sistema termodinâmico é a soma das energias moleculares, conforme será discutido detalhadamente na Seção 2.11. *Energia é um conceito fundamental em todas as áreas da físico-química*. Na química quântica, uma etapa crucial para o cálculo de propriedades moleculares é a solução da equação de Schrödinger, que é uma equação que dá os níveis de energia permitidos de uma molécula. Em mecânica estatística, a chave para avaliar propriedades termodinâmicas a partir das propriedades moleculares é obter o que denominamos de função de partição, que é uma soma sobre os níveis de energia do sistema. A velocidade de uma reação química depende fortemente da energia de ativação da reação. De maneira mais geral, a cinética de uma reação é determinada pelo que denominamos de superfície de energia potencial da reação.

A importância da energia na economia é óbvia. O consumo mundial de energia aumentou de $3{,}0 \times 10^{20}$ J em 1980 para $4{,}9 \times 10^{20}$ J em 2005, sendo que os combustíveis fósseis (petróleo, carvão, gás natural) forneceram 86% do total em 2005.

As transformações de energia têm um papel essencial no funcionamento dos organismos biológicos.

2.1 MECÂNICA CLÁSSICA

Dois importantes conceitos em termodinâmica são trabalho e energia. Já que esses conceitos tiveram sua origem na mecânica clássica, vamos rever esse assunto antes de continuarmos com a termodinâmica.

A **mecânica clássica** (formulada pela primeira vez pelo alquimista, teólogo, físico e matemático Isaac Newton) trata das leis do movimento de corpos macroscópicos, cujas velocidades são pequenas em comparação com a velocidade da luz c. Para objetos com velocidades comparáveis a c, deve-se utilizar a **mecânica relativista** de Einstein. Como os sistemas termodinâmicos que consideramos não estarão em movimento a altas velocidades, não precisamos nos preocupar com os efeitos relativistas. Para objetos não macroscópicos (por exemplo, elétrons), deve-se utilizar a **mecânica quântica**. Sistemas termodinâmicos são de dimensão macroscópica, então não precisaremos da mecânica quântica neste ponto.

Segunda Lei de Newton

A equação fundamental da mecânica clássica é a **segunda lei de Newton do movimento**:

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} \qquad (2.1)^*$$

onde m é a massa de um corpo, $\mathbf{F}$ é a soma vetorial de todas as forças que atuam sobre ele

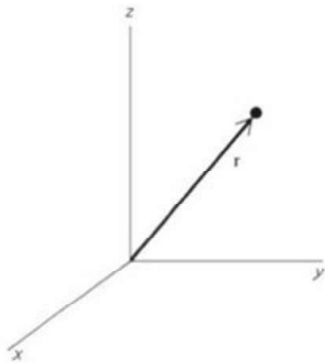



Figura 2.1

O vetor deslocamento **r** da origem à partícula.

em algum instante no tempo, e **a** é a aceleração que o corpo sofre naquele instante. **F** e **a** são vetores, conforme indica a letra em negrito. **Vetores** têm tanto magnitude quanto direção. **Escalares** (por exemplo, *m*) têm apenas magnitude. Para definir aceleração, montamos um sistema de coordenadas com três eixos mutuamente perpendiculares *x*, *y*, e *z*. Seja **r** o vetor que vem da origem do sistema de coordenadas até a partícula (Fig. 2.1). A **velocidade v** da partícula é a taxa instantânea de variação de seu vetor de posição **r** com respeito ao tempo:

$$\mathbf{v} \equiv d\mathbf{r}/dt \qquad \textbf{(2.2)*}$$

A magnitude (comprimento) do vetor **v** é a **velocidade escalar** (ou simplesmente velocidade) *v* da partícula. A **aceleração a** da partícula é a taxa instantânea de variação de sua velocidade com respeito ao tempo:

$$\mathbf{a} \equiv d\mathbf{v}/dt = d^2\mathbf{r}/dt^2 \qquad \textbf{(2.3)*}$$

Um vetor no espaço tridimensional possui três componentes, uma ao longo de cada um dos eixos de coordenadas. A igualdade de vetores significa igualdade de suas componentes correspondentes, de modo que uma equação vetorial é equivalente a três equações escalares. Sendo assim, a segunda lei de Newton **F** = *m***a** é equivalente às três equações

$$F_x = ma_x, \qquad F_y = ma_y, \qquad F_z = ma_z \qquad (2.4)$$

onde F_x e a_x são as componentes *x* da força e da aceleração. A componente *x* do vetor de posição **r** é simplesmente *x*, o valor da coordenada *x* da partícula. Portanto, (2.3) dá $a_x = d^2x/dt^2$, e (2.4) torna-se

$$F_x = m\frac{d^2x}{dt^2}, \qquad F_y = m\frac{d^2y}{dt^2}, \qquad F_z = m\frac{d^2z}{dt^2} \qquad (2.5)$$

O *peso W* de um corpo é a força gravitacional exercida sobre ele pela Terra. Se *g* é a aceleração devido à gravidade, a segunda lei de Newton nos dá

$$W = mg \qquad (2.6)$$

Unidades

Em 1960 a Conferência Geral sobre Pesos e Medidas recomendou um sistema único de unidades para uso na ciência. Esse sistema é chamado de **Sistema Internacional de Unidades** (*Système International d'Unités*), abreviado como **SI**. Em mecânica, o SI emprega metros (m) para comprimento, quilogramas (kg) para massa e segundos (s) para tempo. Uma força que produz uma aceleração de um metro por segundo² quando aplicada a uma massa de um quilograma é definida como **newton** (N):

$$1\ \text{N} \equiv 1\ \text{kg m/s}^2 \qquad (2.7)$$

Se tivéssemos que seguir as unidades do SI, as pressões sempre seriam dadas em newtons/metro² (pascais). No entanto, parece claro que muitos cientistas continuarão empregando unidades tais como atmosferas e torrs por muito tempo ainda. A literatura científica atual cada vez mais utiliza unidades do SI; mas como muitas unidades que não são do SI ainda são empregadas, é útil se familiarizar tanto com unidades do SI quanto com unidades de uso comum que não são do SI. As unidades do SI para algumas grandezas apresentadas anteriormente são metros cúbicos (m^3) para volume, kg/m^3 para massa específica, pascais para pressão, kelvins para temperatura, mols para quantidade de substância, e kg/mol para massa molar.

Trabalho

Suponha que uma força **F** atue sobre um corpo, enquanto o corpo sofre um deslocamento infinitesimal *dx* na direção *x*. A quantidade infinitesimal de **trabalho** *dw* efetuado sobre o corpo pela força **F** é definida como

$$dw \equiv F_x\,dx \qquad \textbf{(2.8)*}$$

onde F_x é a componente da força na direção do deslocamento. Se o deslocamento infinitesimal tem componentes em todas as três direções, então

$$dw \equiv F_x\,dx + F_y\,dy + F_z\,dz \tag{2.9}$$

Considere, agora, um deslocamento finito. Para fins de simplicidade, considere que a partícula se move em uma dimensão. A partícula é afetada por uma força $F(x)$, cuja magnitude depende da posição da partícula. Como estamos empregando uma dimensão, F só tem uma componente e não precisa ser considerada como um vetor. O trabalho w feito por F durante o deslocamento da partícula de x_1 para x_2 é a soma das quantidades infinitesimais do trabalho, (2.8), realizado durante o deslocamento: $w = \Sigma\, F(x)\, dx$. Todavia, essa soma de grandezas infinitesimais é a definição da integral definida [Eq. (1.59)]; então

$$w = \int_{x_1}^{x_2} F(x)\,dx \tag{2.10}$$

No caso especial em que F é constante durante o deslocamento, a Eq. (2.10) transforma-se em

$$w = F(x_2 - x_1) \qquad \text{para } F \text{ constante} \tag{2.11}$$

Da Eq. (2.8), vemos que as unidades de trabalho são as de força vezes comprimento. A unidade de trabalho do SI é o **joule** (J):

$$1\ \text{J} \equiv 1\ \text{N m} = 1\ \text{kg m}^2/\text{s}^2 \tag{2.12}$$

A *potência P* é definida como a velocidade com que o trabalho é realizado. Se um agente realiza o trabalho dw no tempo dt, então, $P \equiv dw/dt$. A unidade de potência do SI é o *watt* (W): 1 W ≡ 1 J/s.

Energia Mecânica

Agora vamos provar o *teorema do trabalho-energia*. Seja **F** a força total que atua sobre uma partícula que se move do ponto 1 para o ponto 2. A integração de (2.9) dá como o trabalho total realizado sobre a partícula:

$$w = \int_1^2 F_x\,dx + \int_1^2 F_y\,dy + \int_1^2 F_z\,dz \tag{2.13}$$

A segunda lei de Newton dá $F_x = ma_x = m(dv_x/dt)$. Também, $dv_x/dt = (dv_x/dx)\,(dx/dt) = (dv_x/dx)v_x$. Portanto, $F_x = mv_x(dv_x/dx)$, com equações semelhantes para F_y e F_z. Sendo $F_x\,dx = mv_x\,dv_x$, a Eq. (2.13) torna-se

$$w = \int_1^2 mv_x\,dv_x + \int_1^2 mv_y\,dv_y + \int_1^2 mv_z\,dv_z$$

$$w = \tfrac{1}{2}m(v_{x2}^2 + v_{y2}^2 + v_{z2}^2) - \tfrac{1}{2}m(v_{x1}^2 + v_{y1}^2 + v_{z1}^2) \tag{2.14}$$

Agora definimos a **energia cinética** K da partícula como

$$K \equiv \tfrac{1}{2}mv^2 = \tfrac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \tag{2.15*}$$

O lado direito de (2.14) é a energia cinética final K_2 menos a energia cinética inicial K_1:

$$w = K_2 - K_1 = \Delta K \qquad \text{sistema de uma partícula} \tag{2.16}$$

onde ΔK é a variação de energia cinética. O *teorema do trabalho-energia* (2.16) afirma que o trabalho realizado sobre a partícula pela força que atua sobre ela é igual à variação da energia cinética da partícula. Isso é válido porque definimos energia cinética de maneira tal a torná-la válida.

Além da energia cinética, há um outro tipo de energia em mecânica clássica. Suponha que atiremos um corpo no ar. À medida que ele sobe, sua energia cinética diminui, chegando a zero no ponto mais alto. O que acontece com a energia cinética que o corpo perde à medida que sobe? É conveniente introduzir a noção de um *campo* (neste caso, um campo gravitacional) e dizer que a diminuição da energia cinética do corpo é acompanhada por um aumento correspondente da *energia potencial* do campo. Da mesma forma, à medida que o corpo cai

de volta à Terra, ele ganha energia cinética e o campo gravitacional perde uma quantidade correspondente de energia potencial. Geralmente, não nos referimos explicitamente ao campo, mas simplesmente atribuímos um certo valor de energia potencial ao corpo em si, sendo que o valor depende da localização do corpo no campo.

Para estabelecer o conceito de energia potencial em uma base quantitativa, faremos o seguinte. Considere que as forças que atuam sobre a partícula dependem apenas da posição da partícula e não de sua velocidade, ou do tempo, ou de qualquer outra variável. Tal força **F** com $F_x = F_x(x, y, z)$, $F_y = F_y(x, y, z)$, $F_z = F_z(x, y, z)$ é chamada de *força conservativa*, por uma razão que veremos em breve. Exemplos de forças conservativas são forças gravitacionais, forças elétricas, e força da lei de Hooke de uma mola. Algumas forças não conservativas são a resistência do ar, o atrito e a força que você exerce quando chuta uma bola de futebol. Para uma força conservativa, definimos a **energia potencial** $V(x, y, z)$ como uma função de x, y, e z, cujas derivadas parciais satisfazem a

$$\frac{\partial V}{\partial x} \equiv -F_x, \qquad \frac{\partial V}{\partial y} \equiv -F_y, \qquad \frac{\partial V}{\partial z} \equiv -F_z \tag{2.17}$$

Já que apenas as derivadas parciais de V são definidas, V em si possui uma constante aditiva arbitrária. Podemos estabelecer o nível zero de energia potencial onde quer que queiramos.

De (2.13) e (2.17) segue que

$$w = -\int_1^2 \frac{\partial V}{\partial x}\,dx - \int_1^2 \frac{\partial V}{\partial y}\,dy - \int_1^2 \frac{\partial V}{\partial z}\,dz \tag{2.18}$$

Como $dV = (\partial V/\partial x)\,dx + (\partial V/\partial y)\,dy + (\partial V/\partial z)\,dz$ [Eq. (1.30)], temos que

$$w = -\int_1^2 dV = -(V_2 - V_1) = V_1 - V_2 \tag{2.19}$$

Porém a Eq. (2.16) dá $w = K_2 - K_1$. Assim, $K_2 - K_1 = V_1 - V_2$, ou

$$K_1 + V_1 = K_2 + V_2 \tag{2.20}$$

Quando somente forças conservativas atuam, a soma da energia cinética com a energia potencial da partícula permanece constante durante o movimento. Esta é a lei de conservação da energia mecânica. Usando E_{mec} para representar a **energia mecânica** total, temos

$$E_{mec} = K + V \tag{2.21}$$

Se apenas as forças conservativas atuam, E_{mec} permanece constante.

Qual é a energia potencial de um objeto no campo gravitacional da Terra? Considere o eixo x apontando para fora da Terra com a origem na superfície terrestre. Temos $F_x = -mg$, $F_y = F_z = 0$. A Eq. (2.17) dá $\partial V/\partial x = mg$, $\partial V/\partial y = 0 = \partial V/\partial z$. A integração dá $V = mgx + C$, onde C é uma constante. (Ao efetuarmos a integração, supusemos que a distância do objeto acima da superfície terrestre era suficientemente pequena para g ser considerada constante.) Escolhendo a constante arbitrária como zero, obtemos

$$V = mgh \tag{2.22}$$

onde h é a altitude do objeto acima da superfície terrestre. À medida que um objeto cai na Terra, sua energia potencial mgh diminui e sua energia cinética $\frac{1}{2}mv^2$ aumenta. Se o atrito com o ar for insignificante, a energia mecânica total $K + V$ permanece constante à medida que o objeto cai.

Estamos considerando um sistema de uma partícula. Resultados semelhantes valem para um sistema de muitas partículas. (Veja H. Goldstein, *Classical Mechanics*, 2.ed., Addison-Wesley, 1980, Seção 1-2, para deduções.) A energia cinética de um sistema de n partículas é a soma das energias cinéticas das partículas individuais:

$$K = K_1 + K_2 + \cdots + K_n = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} m_i v_i^2 \tag{2.23}$$

Suponha que as partículas exercem forças conservativas umas sobre as outras. A energia po-

tencial V do sistema não é a soma das energias potenciais das partículas individuais. Em vez disso, V é uma propriedade do sistema como um todo. V é a soma de contribuições devido a interações entre pares de partículas. Seja V_{ij} a contribuição para V devido às forças que atuam entre as partículas i e j. Obtém-se então

$$V = \sum_i \sum_{j>i} V_{ij} \tag{2.24}$$

A soma dupla indica que somamos todos os pares de valores de i e j, exceto aqueles em que i é igual a ou maior que j. Termos com $i = j$ são omitidos porque uma partícula não exerce uma força sobre si própria. Além disso, é incluído apenas um dos termos V_{12} e V_{21}, para evitar contar duas vezes a interação entre as partículas 1 e 2. Por exemplo, em um sistema de três partículas, $V = V_{12} + V_{13} + V_{23}$. Se forças externas atuam sobre as partículas do sistema, suas contribuições para V também devem ser incluídas. [V_{ij} é definido por equações semelhantes a (2.17).]

Observa-se que $K + V = E_{mec}$ é constante para um sistema de muitas partículas apenas com forças conservativas atuando.

A energia mecânica $K + V$ é a medida do trabalho que o sistema pode realizar. Quando a energia cinética de uma partícula diminui, o teorema do trabalho-energia $w = \Delta K$ [Eq. (2.16)] diz que w, o trabalho realizado sobre ela, é negativo; isto é, a partícula realiza trabalho sobre a vizinhança igual à sua perda de energia cinética. Como a energia potencial pode ser convertida em energia cinética, a energia potencial também pode ser convertida finalmente em trabalho realizado sobre as vizinhanças. A energia cinética é devida ao movimento. A energia potencial é devida às posições das partículas.

EXEMPLO 2.1 Trabalho

Uma mulher eleva lentamente um objeto de 30,0 kg a uma altura de 2,00 m acima de sua posição inicial. Determine o trabalho que a mulher realiza sobre o objeto, e o trabalho realizado pela Terra.

A força exercida pela mulher é igual ao peso do objeto, que de acordo com a Eq. (2.6) é $F = mg = (30{,}0\text{ kg})(9{,}81\text{ m/s}^2) = 294\text{ N}$. De (2.10) e (2.11), o trabalho que ela realiza sobre o objeto é

$$w = \int_{x_1}^{x_2} F(x)\,dx = F\,\Delta x = (294\text{ N})(2{,}00\text{ m}) = 588\text{ J}$$

A Terra exerce uma força igual e oposta sobre o objeto em comparação com quem o suspende; assim, a Terra realiza –588 J de trabalho sobre o objeto. Esse trabalho é negativo porque a força e o deslocamento estão em direções opostas. O trabalho total realizado sobre o objeto por todas as forças é zero. O teorema do trabalho-energia (2.16) dá $w = \Delta K = 0$, que concorda com o fato de que o objeto começou em repouso e terminou em repouso. (Usamos o teorema do trabalho-energia para uma única partícula, mas ele também se aplica a um corpo perfeitamente rígido.)

Exercício

Uma esfera de massa m é presa a uma mola, que exerce uma força $F = -kx$ sobre a esfera, onde k (denominada constante de força) é uma constante característica da mola e x é o deslocamento da esfera de sua posição de equilíbrio (a posição onde a mola não exerce qualquer força sobre a esfera). A esfera inicialmente está em repouso em sua posição de equilíbrio. Determine a expressão do trabalho w realizado por alguém que lentamente desloca a esfera para uma distância final d a partir de sua posição de equilíbrio. Calcule w, se $k = 10$ N/m e $d = 6{,}0$ cm. (*Resposta*: $\frac{1}{2}kd^2$, 0,018 J.)

2.2 TRABALHO P-V

Trabalho em termodinâmica é definido como na mecânica clássica. Quando parte da vizinhança exerce uma força macroscopicamente mensurável **F** sobre a matéria no sistema enquanto essa matéria se desloca de uma distância dx do ponto de aplicação de **F**, então a vizinhança realizou **trabalho** $dw = F_x\,dx$ [Eq. (2.8)] sobre o sistema, onde F_x é a componente de **F** na direção do deslocamento. **F** pode ser uma força mecânica, elétrica ou magnética, podendo atuar sobre o sistema inteiro e deslocá-lo ou apenas uma parte do sistema. Quando F_x e o deslocamento dx estão no mesmo sentido, é realizado trabalho positivo sobre o sistema: $dw > 0$. Quando F_x e dx estão em sentidos opostos, dw é negativo.

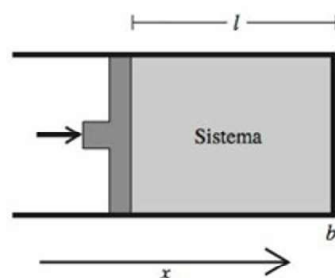



Figura 2.2

Um sistema confinado por um pistão.

Trabalho P-V Reversível

A maneira mais comum de realizar trabalho sobre um sistema termodinâmico é através de uma mudança no volume do sistema. Considere o sistema da Fig. 2.2. O sistema consiste na matéria contida entre o pistão e as paredes do cilindro e tem uma pressão P. Considere que a pressão externa que atua sobre o pistão, sem atrito, é também igual a P. Forças oponentes iguais atuam sobre o pistão, e ele se encontra em equilíbrio mecânico. Seja x a posição do pistão. Se agora a pressão externa sobre o pistão é aumentada em uma quantidade infinitesimal, esse aumento produzirá um desequilíbrio infinitesimal nas forças sobre o pistão. O pistão se moverá para dentro em uma distância infinitesimal dx, diminuindo assim o volume do sistema e aumentando sua pressão até a pressão do sistema novamente equilibrar a pressão externa. Durante esse processo infinitesimal, que ocorre a uma velocidade infinitesimal, o sistema estará infinitesimalmente próximo do equilíbrio.

O pistão, que faz parte das vizinhanças, exerce uma força, que simbolizamos por F_x, sobre a matéria dentro do sistema na fronteira sistema-pistão, enquanto essa matéria se desloca de uma distância dx. Portanto, as vizinhanças realizam trabalho $dw = F_x\,dx$ sobre o sistema. Seja F a magnitude da força exercida pelo sistema sobre o pistão. A terceira lei de Newton (ação = reação) dá $F = F_x$. A definição $P = F/A$ da pressão P do sistema dá $F_x = F = PA$, onde A é a área transversal do pistão. Assim, o trabalho $dw = F_x\,dx$ realizado sobre o sistema da Fig. 2.2 é

$$dw = PA\,dx \tag{2.25}$$

O sistema tem área transversal A e comprimento $l = b - x$ (Fig. 2.2), onde x é a posição do pistão e b é a posição da extremidade fixa do sistema. O volume desse sistema cilíndrico é $V = Al = Ab - Ax$. A mudança do volume do sistema quando o pistão se desloca de dx é $dV = d(Ab - Ax) = -A\,dx$. A Equação (2.25) torna-se

$$dw_{\text{rev}} = -P\,dV \qquad \text{sistema fechado, processo reversível} \qquad \textbf{(2.26)*}$$

O subscrito rev significa reversível. O significado de "reversível" será discutido em breve. Supusemos implicitamente um sistema fechado para deduzir (2.26). Quando a matéria é transportada entre o sistema e as vizinhanças, o significado do trabalho torna-se ambíguo; não vamos considerar esse caso. Deduzimos (2.26) para uma forma particular de sistema, mas pode-se mostrar que a dedução é válida para sistemas de qualquer forma (veja *Kirkwood and Oppenheim*, Seção 3.1).

Deduzimos (2.26) considerando uma contração do volume do sistema ($dV < 0$). Para uma expansão ($dV > 0$), o pistão move-se para fora (na direção x negativa), e o deslocamento dx da matéria na fronteira sistema-pistão é negativo ($dx < 0$). Como F_x é positivo (a força exercida pelo pistão sobre o sistema está na direção x positiva), o trabalho $dw = F_x\,dx$ realizado sobre o sistema pelas vizinhanças é negativo quando o sistema se expande. Para uma expansão, a variação do volume do sistema ainda é dada por $dV = -A\,dx$ (onde $dx < 0$ e $dV > 0$), e (2.26) ainda é válida.

Em uma contração, o trabalho realizado sobre o sistema é positivo ($dw > 0$). Em uma expansão, o trabalho realizado sobre o sistema é negativo ($dw < 0$). (Em uma expansão, o trabalho realizado sobre a vizinhança é positivo.)

Até aqui estivemos considerando apenas uma variação infinitesimal de volume. Suponha que realizemos um número infinito de mudanças infinitesimais sucessivas da pressão externa.

A cada mudança, o volume do sistema muda de dV e o trabalho $-P\,dV$ é realizado sobre o sistema, onde P é o valor atual da pressão do sistema. O trabalho total w realizado sobre o sistema é a soma das quantidades infinitesimais de trabalho, e essa soma de grandezas infinitesimais é a seguinte integral definida:

$$w_{\text{rev}} = -\int_1^2 P\,dV \quad \text{sistema fechado, processo reversível} \tag{2.27}$$

onde 1 e 2 são os estados inicial e final do sistema, respectivamente.

A variação finita do volume, a qual (2.27) se aplica, consiste em um número infinito de etapas infinitesimais e leva um tempo infinito para se realizar. Nesse processo, a diferença entre as pressões sobre os dois lados do pistão é sempre infinitesimalmente pequena; então forças desequilibradas finitas nunca atuam e o sistema permanece infinitesimalmente próximo do equilíbrio durante todo o processo. Além do mais, o processo pode ser revertido em qualquer estágio por uma mudança infinitesimal das condições, a saber, através de mudança infinitesimal da pressão externa. A reversão do processo restaurará tanto sistema quanto vizinhança às suas condições iniciais.

Um **processo reversível** é aquele em que o sistema sempre está infinitesimalmente próximo do equilíbrio, e uma mudança infinitesimal das condições pode reverter o processo para restaurar tanto sistema quanto vizinhança aos seus estados iniciais. Um processo reversível é, obviamente, uma idealização.

As Eqs. (2.26) e (2.27) aplicam-se somente a expansões e contrações reversíveis. Mais precisamente, elas se aplicam a variações de volume mecanicamente reversíveis. Poderia haver um processo quimicamente irreversível, tal como uma reação química, ocorrendo no sistema durante a expansão, mas contanto que as forças mecânicas estejam apenas infinitesimalmente desequilibradas, (2.26) e (2.27) se aplicam.

O trabalho realizado em uma mudança de volume, dado pela (2.27), é chamado **trabalho *P-V***. Posteriormente, vamos tratar do trabalho elétrico e do trabalho em modificar a área da superfície do sistema; mas, por ora, apenas sistemas com trabalho *P-V* serão considerados.

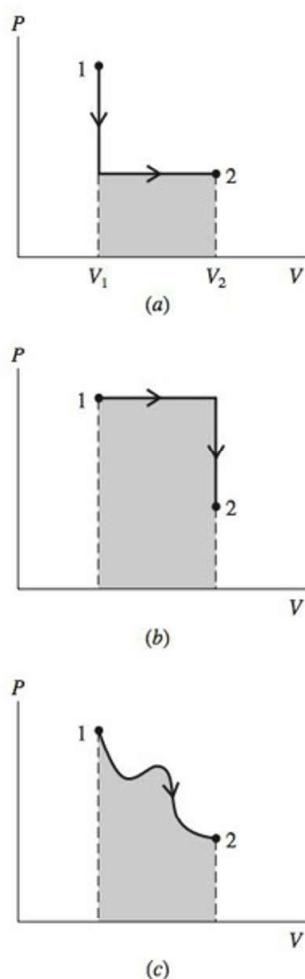
Definimos o símbolo w para significar trabalho realizado pela vizinhança *sobre* o sistema. Alguns textos empregam w para significar trabalho realizado pelo sistema sobre a vizinhança. O w deles é o negativo do nosso.

Integrais de Linha

A integral $\int_1^2 P\,dV$ em (2.27) não é uma integral ordinária. Para um sistema fechado de composição fixa, a pressão P do sistema é uma função de sua temperatura e volume: $P = P(T, V)$. Para calcular w_{rev}, temos de avaliar o negativo de

$$\int_1^2 P(T, V)\,dV \tag{2.28}$$

O integrando $P(T, V)$ é uma função de *duas* variáveis independentes T e V. Em uma integral definida ordinária, o integrando é uma função de *uma* variável, e o valor da integral definida ordinária $\int_a^b f(x)dx$ é determinada uma vez que a função f e os limites a e b tenham sido especificados. Por exemplo, $\int_1^3 x^2\,dx = 3^3/3 - 1^3/3 = 26/3$. Ao contrário, em $\int_1^2 P(T,V)dV$, ambas as variáveis independentes T e V podem mudar durante o processo de mudança de volume, e o valor da integral depende de como T e V variam. Por exemplo, se o sistema é um gás ideal, então $P = nRT/V$ e $\int_1^2 P(T,V)dV = nR\int_1^2 (T/V)dV$. Antes de podermos avaliar $\int_1^2 (T/V)dV$, temos de saber como T e V variam durante o processo.

A integral (2.28) é chamada de **integral de linha**. Às vezes a letra L é colocada sob o sinal de integral de uma integral de linha. O valor da integral de linha (2.28) é definido como a soma das grandezas infinitesimais $P(T, V)\,dV$ para o processo particular empregado para ir do estado 1 para o estado 2. Essa soma é igual à área sob a curva que mostra P em função de V. A Fig. 2.3 mostra três das muitas maneiras possíveis em que poderíamos executar uma

mudança de volume reversível começando no mesmo estado inicial (estado 1 com pressão P_1 e volume V_1) e finalizando no mesmo estado final (estado 2).

No processo (*a*), primeiramente mantemos o volume constante em V_1 e reduzimos a pressão de P_1 para P_2 resfriando o gás. Em seguida, mantemos a pressão constante em P_2 e aquecemos o gás para expandi-lo de V_1 para V_2. No processo (*b*), primeiramente mantemos P constante em P_1 e aquecemos o gás até que seu volume atinja V_2. Em seguida, mantemos V constante em V_2 e resfriamos o gás até sua pressão cair para P_2. No processo (*c*), as variáveis independentes V e T variam de um modo irregular, conforme o que é feito pela variável dependente P.

Para cada processo, a integral $\int_1^2 P\,dV$ é igual à área sombreada sob a curva de P em função de V. Essas áreas são claramente diferentes, e a integral $\int_1^2 P\,dV$ tem valores diferentes para os processos (*a*), (*b*) e (*c*). Assim, o trabalho reversível $w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$ tem valores diferentes para cada um dos processos (*a*), (*b*) e (*c*). Dizemos que w_{rev} (que é igual a menos a área sombreada sob a curva de P em função de V) depende do *caminho* utilizado para ir do estado 1 para 2, isto é, depende do processo específico usado. Existe um número infinito de maneiras de ir do estado 1 para o estado 2, e w_{rev} pode ter qualquer valor positivo ou negativo para uma dada mudança de estado.

As curvas da Fig. 2.3 implicam equilíbrio de pressão dentro do sistema durante o processo. Em uma expansão irreversível (veja depois no Exemplo 2.2), o sistema pode não ter uma única pressão bem definida, e não podemos traçar a curva de tal processo em um diagrama de *P*-*V*.

(*a*)

(*b*)

(*c*)

Figura 2.3

O trabalho *w* realizado sobre o sistema em um processo reversível (as linhas grossas) é igual a menos a área sombreada sob a curva de *P* em função de *V*. O trabalho depende do processo empregado para ir do estado 1 para o estado 2.

EXEMPLO 2.2 Trabalho *P*-*V*

Determine o trabalho w_{rev} para os processos (*a*) e (*b*) da Fig. 2.3 se $P_1 = 3{,}00$ atm, $V_1 = 500$ cm³, $P_2 = 1{,}00$ atm e $V_2 = 2000$ cm³. Também determine w_{rev} para o inverso do processo (*a*).

Temos $w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$. A integral de linha $\int_1^2 P\,dV$ é igual à área sob a curva de P em função de V. Na Fig. 2.3*a*, essa área é retangular e é igual a

$$(V_2 - V_1)P_2 = (2000 \text{ cm}^3 - 500 \text{ cm}^3)(1{,}00 \text{ atm}) = 1500 \text{ cm}^3 \text{ atm}$$

Dessa forma, $w_{rev} = -1500$ cm³ atm. As unidades cm³ atm não são comumente usadas para trabalho, então vamos converter em joules multiplicando e dividindo pelos valores da constante dos gases $R = 8{,}314$ J/(mol K) e $R = 82{,}06$ cm³ atm/(mol K) [Eqs. (1.19) e (1.20)]:

$$w_{rev} = -1500 \text{ cm}^3 \text{ atm}\,\frac{8{,}314 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}}{82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1}\text{ K}^{-1}} = -152 \text{ J}$$

Um procedimento alternativo é observar que nenhum trabalho é realizado durante a etapa a volume constante do processo (*a*); todo o trabalho é realizado durante a segunda etapa do processo, em que P é mantido constante em P_2. Portanto

$$w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV = -\int_{V_1}^{V_2} P_2\,dV = -P_2\int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2 V\Big|_{V_1}^{V_2}$$

$$= -P_2(V_2 - V_1) = -(1{,}00 \text{ atm})(1500 \text{ cm}^3) = -152 \text{ J}$$

De modo semelhante, observamos para o processo (*b*) que $w = -4500$ cm³ atm $= -456$ J (veja o exercício do presente exemplo).

Os processos (*a*) e (*b*) são expansões. Então, o sistema realmente realiza trabalho positivo sobre sua vizinhança, e o trabalho *w* realizado sobre o sistema é negativo nesses processos.

Para o inverso do processo (*a*), todo o trabalho é realizado durante a primeira etapa, durante a qual P é constante a 1,00 atm e V começa em 2000 cm³ e termina em 500 cm³.

Assim, $w = -\int_{2000\,\text{cm}^3}^{500\,\text{cm}^3} (1{,}00\,\text{atm})\,dV = -(1{,}00\text{ atm})(500\text{ cm}^3 - 2000\text{ cm}^3) = 152\text{ J}$.

Exercício

Determine w_{rev} para o processo (*b*) da Fig. 2.3 usando os valores de P_1, V_1, P_2, V_2 dados para o processo (*a*). (*Resposta*: $-4500\text{ cm}^3\text{ atm} = -456\text{ J}$.)

Trabalho *P-V* Irreversível

O trabalho w em uma mudança de volume mecanicamente irreversível às vezes não pode ser calculado pela termodinâmica.

Por exemplo, suponha que a pressão externa sobre o pistão da Fig. 2.2 seja subitamente reduzida por uma quantidade finita e mantida fixa a partir daí. A pressão interna então é maior que a pressão externa em uma quantidade finita, e o pistão é acelerado para fora. Essa aceleração inicial do pistão para fora do sistema destruirá a pressão uniforme no gás ali contido. A pressão do sistema será menor próximo do pistão do que mais além dele. Além disso, a aceleração do pistão produz turbulência no gás. Assim, não podemos dar uma descrição termodinâmica do estado do sistema.

Temos $dw = F_x\,dx$. Para o trabalho *P-V*, F_x é a força na fronteira sistema-vizinhança, que é onde o deslocamento dx está tendo lugar. Essa fronteira é a parede interna do pistão, então $dw_{irrev} = -P_{sup}\,dV$, onde P_{sup} é a pressão que o sistema exerce sobre a parede interna do pistão. (Pela terceira lei de Newton, P_{sup} também é a pressão que a parede interna do pistão exerce sobre o sistema.) Como não podemos utilizar a termodinâmica para calcular P_{sup} durante a expansão irreversível turbulenta, não podemos determinar dw_{irrev} a partir da termodinâmica.

A lei de conservação de energia pode ser empregada para mostrar que, para um pistão sem atrito (Probl. 2.22),

$$dw_{irrev} = -P_{ext}\,dV - dK_{pist} \tag{2.29}$$

onde P_{ext} é a pressão externa sobre a parede externa do pistão e dK_{pist} é a variação infinitesimal da energia cinética do pistão. A forma integrada de (2.29) é $w_{irrev} = -\int_1^2 P_{ext}\,dV - \Delta K_{pist}$. Se esperarmos tempo suficiente, a energia cinética do pistão será dissipada pelo atrito interno (viscosidade − veja Seção 15.3) no gás. O gás será aquecido e o pistão finalmente chegará ao repouso (talvez, após passar por oscilações). Uma vez que o pistão tenha chegado ao repouso, teremos $\Delta K_{pist} = 0 - 0 = 0$, pois o pistão começou e terminou em repouso. Então temos $w_{irrev} = -\int_1^2 P_{ext}\,dV$. Portanto, podemos determinar w_{irrev} depois que o pistão tiver chegado a repouso. No entanto, se parte da energia cinética do pistão é transferida para algum outro corpo na vizinhança antes de o pistão entrar em repouso, então a termodinâmica não consegue calcular o trabalho trocado entre sistema e as vizinhanças. Para uma discussão mais profunda, veja D. Kivelson and I. Oppenheim, *J. Chem. Educ.*, **43**, 233 (1996); G. L. Bertrand, *ibid.*, **82**, 874 (2005); E. A. Gislason and N. C. Craig, *ibid.*, **84**, 499 (2007).

Resumo

Por ora, trataremos apenas de trabalho realizado devido a uma mudança de volume. O trabalho realizado *sobre* um sistema fechado em um processo infinitesimal mecanicamente reversível é $dw_{rev} = -P\,dV$. O trabalho $w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$ depende do caminho (processo) utilizado para ir do estado inicial 1 para o estado final 2.

2.3 CALOR

Quando dois corpos em temperaturas diferentes são colocados em contato, eles chegam por fim ao equilíbrio térmico em uma temperatura intermediária comum. Dizemos então que fluiu calor do corpo mais quente para o mais frio. Sejam m_1 e m_2 as massas dos corpos 1 e 2 e T_1 e T_2 suas temperaturas iniciais, com $T_2 > T_1$; seja T_f a temperatura final de equilíbrio. Contanto que os dois corpos estejam isolados do resto do universo e não ocorra qualquer mudança de fase ou reação química, observa-se experimentalmente a seguinte equação a ser satisfeita para todos os valores de T_1 e T_2:

$$m_2c_2(T_2 - T_f) = m_1c_1(T_f - T_1) \equiv q \tag{2.30}$$

onde c_1 e c_2 são constantes (obtidas experimentalmente) que dependem da composição dos corpos 1 e 2. Chamamos c_1 a **capacidade calorífica específica** (ou **calor específico**) do corpo 1. Definimos q, a quantidade de **calor** que fluiu do corpo 2 para o corpo 1, como igual a $m_2c_2(T_2 - T_f)$.

A unidade de calor comumente utilizada nos séculos XIX e início do XX era a **caloria** (cal), definida como a quantidade de calor necessária para elevar um grama de água de 14,5°C para 15,5°C à pressão de 1 atm. (Esta definição não é mais usada, conforme veremos na Seção 2.4.) Por definição, $c_{H_2O} = 1{,}00$ cal/g °C) a 15°C e 1 atm. Uma vez definida a capacidade calorífica específica da água, a capacidade calorífica específica c_2 de qualquer outra substância pode ser determinada a partir de (2.30) utilizando água como a substância 1. Quando são conhecidos os calores específicos, o calor q transferido em um processo pode então ser calculado a partir de (2.30).

Na verdade, (2.30) não é inteiramente válida, pois as capacidades caloríficas específicas das substâncias são funções da temperatura e pressão. Quando uma quantidade infinitesimal de calor dq_P flui a pressão constante P para um corpo de massa m e capacidade calorífica específica a pressão constante c_P, a temperatura do corpo é elevada em dT e

$$dq_P \equiv mc_P\, dT \tag{2.31}$$

onde c_P é uma função de T e P. Somando-se os fluxos infinitesimais de calor, obtemos o calor total que fluiu como uma integral definida:

$$q_P = m\int_{T_1}^{T_2} c_P(T)\, dT \qquad \text{sistema fechado, } P \text{ constante} \tag{2.32}$$

A dependência de c_P com a pressão foi omitida porque P é mantida fixa para o processo. A grandeza mc_P é a *capacidade calorífica a pressão constante* C_P do corpo: $C_P \equiv mc_P$. De (2.31) temos

$$C_P = dq_P/dT \tag{2.33}$$

A Eq. (2.30) é escrita de maneira mais exata como

$$m_2\int_{T_f}^{T_2} c_{P2}(T)\, dT = m_1\int_{T_1}^{T_f} c_{P1}(T)\, dT = q_P \tag{2.34}$$

Se a dependência que c_{P2} e c_{P1} têm em relação a T é insignificante, (2.34) se reduz a (2.30).

Demos exemplos na Seção 2.2 de maneiras reversíveis e irreversíveis de realizar trabalho sobre um sistema. Da mesma forma, o calor pode ser transferido reversível ou irreversivelmente. Uma transferência reversível de calor requer que a diferença de temperatura entre os dois corpos seja infinitesimal. Quando existe uma diferença de temperatura finita entre os corpos, o fluxo de calor é irreversível.

Dois corpos não precisam estar em contato físico direto para o calor fluir de um para outro. A radiação transfere calor entre dois corpos a temperaturas diferentes (por exemplo, o Sol e a Terra). A transferência ocorre por emissão de ondas eletromagnéticas por um dos corpos e absorção dessas ondas pelo segundo corpo. Uma parede adiabática tem que ser capaz de bloquear radiação.

A Eq. (2.32) foi escrita com a suposição implícita de que o sistema é fechado (m fixo). Assim como para o trabalho, o significado do calor é ambíguo para sistemas abertos. (Veja R. Haase, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Addison-Wesley, 1969, p. 17-21, para uma discussão a respeito de sistemas abertos.)

2.4 A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Assim que uma rocha cai na direção da Terra, sua energia potencial é transformada em energia cinética. Quando ela atinge a Terra e entra em repouso, o que aconteceu com sua energia de

movimento? Ou considere uma bola de bilhar rolando sobre uma mesa de bilhar. Ao final ela entra em repouso. Novamente, o que aconteceu com sua energia de movimento? Ou imagine que agitamos um pouco de água em um bécher. Ao final a água entra em repouso e novamente perguntamos: o que aconteceu com sua energia de movimento? Medidas cuidadosas mostrarão aumentos muito leves das temperaturas da rocha, da bola de bilhar e da água (e em suas vizinhanças imediatas). Sabendo que a matéria é composta de moléculas, achamos fácil acreditar que as energias cinéticas de movimento macroscópicas da rocha, da bola e da água foram convertidas em energia ao nível molecular. As energias translacional, rotacional e vibracional molecular médias nos corpos aumentaram ligeiramente, e esses aumentos foram refletidos nas elevações da temperatura.

Portanto, atribuímos uma **energia interna** U a um corpo, além de sua energia cinética macroscópica K e da energia potencial macroscópica V, discutidas na Seção 2.1. Essa energia interna consiste em: energias translacional, rotacional, vibracional e eletrônica moleculares; a energia relativística da massa em repouso $m_{rep}c^2$ dos elétrons e dos núcleos; e a energia potencial de interação entre as moléculas. Essas energias são discutidas na Seção 2.11.

Portanto, a energia total E de um corpo é

$$E = K + V + U \tag{2.35}$$

onde K e V são as energias cinética e potencial (não molecular) macroscópicas do corpo (devido ao movimento do corpo através do espaço e à presença de campos que atuam sobre o corpo) e U é a energia interna do corpo (devido aos movimentos moleculares e interações intermoleculares). Como a termodinâmica é uma ciência macroscópica, seu desenvolvimento não requer qualquer conhecimento da natureza de U. Tudo de que se precisa é algum meio de medir a variação de U em um processo. Isto nos será dado pela primeira lei da termodinâmica.

Na maior parte das aplicações da termodinâmica que vamos considerar, o sistema estará em repouso e os campos externos não estarão presentes. Portanto, K e V serão zero, e a energia total E será igual à energia interna U. (O efeito do campo gravitacional da Terra nos sistemas termodinâmicos geralmente é insignificante, e a gravidade normalmente será ignorada; entretanto, veja a Seção 14.8.) Os engenheiros químicos habitualmente lidam com sistemas de fluidos em escoamento; neste caso, $K \neq 0$.

Com nosso atual conhecimento da estrutura molecular da matéria, presumimos que um fluxo de calor entre dois corpos envolve a transferência de energia interna entre eles. No entanto, nos séculos XVIII e XIX a teoria molecular da matéria era controversa. A natureza do calor não foi bem compreendida até cerca de 1850. No final de 1700, a maioria dos cientistas aceitava a teoria calórica do calor. (Alguns estudantes ainda o fazem, infelizmente.) O calórico era uma substância fluida hipotética presente na matéria e que se supunha fluir de um corpo quente para um frio. A quantidade de calórico perdido pelo corpo quente era igual à quantidade ganha pelo corpo frio. Acreditava-se que a quantidade total de calórico fosse conservada em todos os processos.

Forte evidência contra a teoria calórica foi dada pelo Conde Rumford em 1798. No comando do exército da Baviera, ele observou que, ao perfurar um canhão, era produzida uma quantidade praticamente ilimitada de calor por atrito, em contradição com a noção da teoria calórica de conservação de calor. Rumford viu que uma perfuratriz de canhão puxada por um cavalo por 2,5 h aquecia 27 lb de água congelada até seu ponto de ebulição. Dirigindo-se à Real Sociedade de Londres, Rumford argumentou que seus experimentos haviam provado a incorreção da teoria calórica.

Rumford iniciou sua vida como Benjamin Thompson de Woburn, Massachusetts, EUA. Aos 19 anos casou-se com uma rica viúva de 30 anos. Serviu aos britânicos durante a Guerra Civil Americana e foi viver na Europa após a guerra. Tornou-se Ministro da Guerra da Baviera, onde ganhou dinheiro extra sendo espião dos britânicos. Em 1798 viajou a Londres, onde fundou a Real Instituição, que se tornou um dos principais laboratórios científicos da Grã-Bretanha. Em 1805 desposou a viúva de Lavoisier, aumentando ainda mais a sua fortuna. Em seu testamento deixou dinheiro para Harvard a fim de estabelecer a cadeira de física Rumford, que ainda existe.

Apesar do trabalho de Rumford, a teoria calórica manteve sua influência até a década de 1840. Em 1842 Julius Mayer, físico alemão, observou que do alimento que os organismos

consumiam, uma parte é destinada a produzir calor, para manter a temperatura corpórea, e outra a produzir trabalho mecânico realizado pelo organismo. Ele, então, especulou que trabalho e calor eram ambos formas de energia e que a quantidade total de energia era conservada. Os argumentos de Mayer não foram considerados convincentes, e ficou para James Joule dar o golpe mortal na teoria calórica.

Joule era filho de um rico cervejeiro inglês. Trabalhando em um laboratório adjacente à cervejaria, ele realizou experimentos na década de 1840 demonstrando que as mesmas mudanças produzidas pelo aquecimento de uma substância também poderiam ser produzidas pela realização de trabalho mecânico sobre a substância, sem transferência de calor. Seu experimento mais famoso utilizava pesos descendentes para girar rodas de pás em líquidos. A energia potencial dos pesos era convertida em energia cinética do líquido. A viscosidade (atrito interno) do líquido então convertia a energia cinética do mesmo em energia interna, elevando a temperatura. Joule viu que para aumentar a temperatura de uma libra de água em um grau Fahrenheit era necessário consumir 772 libras-pé de energia mecânica. Com base no trabalho de Joule, a primeira afirmativa convincente e clara da lei de conservação de energia foi publicada por Helmholtz, cirurgião, fisiologista e físico alemão, em 1847.

A energia interna de um sistema pode ser alterada de diversas maneiras. Ela é uma propriedade extensiva e, dessa forma, depende da quantidade de matéria presente no sistema. A energia interna de 20 g de H_2O, a uma dada T e uma dada P, é duas vezes a energia interna de 10 g de H_2O naquelas T e P. Para uma substância pura, a **energia interna molar** U_m é definida como

$$U_m \equiv U/n \qquad (2.36)$$

onde n é o número de mols da substância pura. U_m é uma propriedade intensiva que depende de P e T.

Geralmente lidamos com sistemas fechados. Nesse caso, a massa do sistema é mantida fixa.

Além de alterar a massa de um sistema adicionando ou removendo matéria, podemos modificar sua energia realizando trabalho sobre ele ou aquecendo-o. A **primeira lei da termodinâmica** afirma que existe uma função E de estado extensiva (chamada de **energia total** do sistema) tal que para qualquer processo em um sistema fechado

$$\Delta E = q + w \qquad \text{sistema fechado} \qquad (2.37)$$

onde ΔE é a variação de energia sofrida pelo sistema no processo, q é o fluxo de calor para o sistema durante o processo e w é o trabalho realizado sobre o sistema durante o processo. A primeira lei afirma também que uma variação de energia ΔE do sistema é acompanhada de uma variação de energia da vizinhança igual a $-\Delta E$, assim *a energia total do sistema mais vizinhanças permanece constante* (é conservada). Para qualquer processo,

$$\Delta E_{sis} + \Delta E_{viz} = 0 \qquad (2.38)$$

Vamos nos restringir aos sistemas em repouso na ausência de campos externos. Nesse caso, $K = 0 = V$, e de (2.35) temos $E = U$. A Eq. (2.37) torna-se

$$\Delta U = q + w \qquad \text{sistema fechado, em repouso, sem campos} \qquad \textbf{(2.39)*}$$

onde ΔU é a variação de energia interna do sistema. U é uma função de estado extensiva.

Observe que, quando escrevemos ΔU, queremos dizer ΔU_{sis}. Sempre focalizamos a atenção no sistema, e *todas as funções de estado termodinâmicas referem-se ao sistema*, a menos que especificado em contrário. As convenções para os sinais de q e w são estabelecidas do ponto de vista do sistema. Quando calor flui para o sistema vindo das vizinhanças durante um processo, q é positivo ($q > 0$); um fluxo de calor vindo do sistema para a vizinhança significa que q é negativo. Quando é realizado trabalho pelas vizinhanças sobre o sistema (por exemplo, em uma compressão do sistema), w é positivo; quando o sistema realiza trabalho sobre a vizinhança, w é negativo. Um q positivo e um w positivo aumentam, cada um, a energia interna do sistema.

Para um processo infinitesimal, a Eq. (2.39) torna-se

$$dU = dq + dw \qquad \text{sistema fechado} \qquad (2.40)$$

onde as outras duas condições de (2.39) ficam implicitamente entendidas. dU é a variação infinitesimal da energia do sistema em um processo em que uma quantidade infinitesimal de calor infinitesimal dq flui para dentro do sistema e uma quantidade infinitesimal de trabalho dw é realizada sobre o sistema.

A energia interna U é (exatamente como P ou V ou T) uma função do estado do sistema. Para qualquer processo, ΔU depende dos estados final e inicial do sistema e é independente do caminho utilizado para levar o sistema do estado inicial até o estado final. Se o sistema vai do estado 1 para o estado 2 por qualquer processo, então

$$\Delta U = U_2 - U_1 = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} \qquad \textbf{(2.41)*}$$

O símbolo Δ sempre significa o valor final menos o valor inicial.

Um processo em que o estado final do sistema é o mesmo que o estado inicial é chamado de **processo cíclico**; neste caso, $U_2 = U_1$, e

$$\Delta U = 0 \qquad \text{processo cíclico} \qquad (2.42)$$

que obviamente deve ser verdade para a variação de qualquer função de estado em um processo cíclico.

Ao contrário de U, as grandezas q e w não são funções de estado. Dados somente os estados inicial e final do sistema, não podemos determinar q ou w. O calor q e o trabalho w dependem do caminho usado para ir do estado 1 para o estado 2.

Suponha, por exemplo, que temos 1,00 mol de H_2O líquida a 25ºC e 1,00 atm e elevamos sua temperatura para 30,0ºC, sendo a pressão final 1,00 atm. Qual é o valor de q? A resposta é que não podemos calcular q porque o processo não está especificado. Poderíamos, se quiséssemos, aumentar a temperatura aquecendo a 1 atm. Nesse caso, $q = mc_P \Delta T =$ 18,0 g × 1,00 cal/(g ºC) × 5,0ºC = 90 cal. No entanto, poderíamos, em vez disso, imitar James Joule e aumentar T unicamente realizando trabalho sobre a água, agitando-a com uma pá (feita de uma substância adiabática) até que a água chegasse a 30,0ºC. Nesse caso, $q = 0$. Ou poderíamos aquecer a água até certa temperatura entre 25ºC e 30ºC e, então, fazer bastante agitação para levá-la até 30ºC. Nesse caso, q fica entre 0 e 90 cal. Cada um desses processos também tem um valor diferente de w. Todavia, não importa como levemos a água de 25ºC e 1,00 atm para 30,0ºC e 1,00 atm, ΔU é sempre o mesmo, já que os estados final e inicial são os mesmos em cada processo.

EXEMPLO 2.3 Cálculo de ΔU

Calcule ΔU quando 1,00 mol de H_2O vai de 25ºC e 1,00 atm para 30,0ºC e 1,00 atm.

Como U é uma função de estado, podemos utilizar qualquer processo que quisermos para calcular ΔU. Uma escolha conveniente é um aquecimento reversível de 25ºC para 30ºC a uma pressão fixa de 1,00 atm. Para esse processo, $q = 90$ cal, conforme calculado acima. Durante o aquecimento, a água expande-se ligeiramente, realizando trabalho sobre a atmosfera vizinha. A P constante, temos

$$w = w_{\text{rev}} = -\int_1^2 P\,dV = -P\int_1^2 dV = -P(V_2 - V_1)$$

onde (2.27) foi utilizada. Como P é constante, ela pode ser removida da integral. A variação de volume é $\Delta V = V_2 - V_1 = m/\rho_2 - m/\rho_1$, onde ρ_2 e ρ_1 são as massas específicas final e inicial da água e $m = 18{,}0$ g. A partir de uma tabela da massa específica da H_2O em função da temperatura obtemos que $\rho_2 = 0{,}9956$ g/cm³ e $\rho_1 = 0{,}9970$ g/cm³. Encontramos $\Delta V = 0{,}025$ cm³ e

$$w = -0{,}025 \text{ cm}^3 \text{ atm} = -0{,}025 \text{ cm}^3 \text{ atm} \, \frac{1{,}987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$
$$= -0{,}0006 \text{ cal} \qquad (2.43)$$

onde foram empregados dois valores de R para converter w em calorias. Assim, w é completamente insignificante em comparação a q, e $\Delta U = q + w = 90$ cal. Como

variações de volume de líquidos e sólidos são pequenas, geralmente o trabalho P-V é significativo apenas para gases.

Exercício

Calcule q, w e ΔU quando 1,00 mol de água é aquecido de 0ºC até 100ºC a uma pressão fixa de 1 atm. As massas específicas da água são 0,9998 g/cm^3 a 0ºC e 0,9854 g/cm^3 a 100ºC. (*Resposta*: 1800 cal, –0,006 cal., 1800 cal.)

Muito embora os valores de q e w para uma mudança do estado 1 para o estado 2 dependam do processo empregado, o valor de $q + w$, que é igual a ΔU, é o mesmo para todo processo que vai do estado 1 para o estado 2. Esse é o conteúdo experimental da primeira lei.

Uma vez que q e w não são funções de estado, é inútil perguntar quanto calor um sistema contém (ou quanto trabalho ele contém). Ainda que habitualmente se diga que "calor e trabalho são formas de energia", essa linguagem, a menos que devidamente entendida, pode levar ao erro de se considerar calor e trabalho funções de estado. Calor e trabalho são apenas definidos em termos de um processo. Antes e depois do processo de transferência de energia entre sistema e vizinhanças, calor e trabalho não existem. *Calor é uma transferência de energia entre sistema e vizinhanças devido a uma diferença de temperatura. Trabalho é uma transferência de energia entre sistema e vizinhanças devido a uma força macroscópica que atua à distância.* Calor e trabalho são mais uma forma de *transferência* de energia do que formas de energia. Trabalho é transferência de energia devido à ação de forças macroscopicamente observáveis. Calor é transferência de energia devido à ação de forças a um nível molecular. Quando corpos a temperaturas diferentes são colocados em contato, as colisões entre moléculas dos dois corpos produzem uma transferência líquida de energia para o corpo mais frio proveniente do corpo mais quente, cujas moléculas têm uma energia cinética média maior do que aqueles do corpo mais frio. Calor é trabalho realizado em nível molecular.

Muito da terminologia de calor é confusa, pois se trata de uma relíquia da errônea teoria calórica do calor. Então, habitualmente nos referimos a "fluxo de calor" entre sistema e vizinhança. Na realidade, o assim chamado fluxo de calor é realmente um fluxo de energia devido a uma diferença de temperatura. Da mesma forma, o termo "capacidade calorífica" para C_P é confuso, pois implica em que corpos armazenam calor, ao passo que calor se refere apenas à energia transferida em um processo; corpos contêm energia interna, mas não contêm calor.

Calor e trabalho são medidas de transferência de energia, e ambos têm as mesmas unidades que a energia. A unidade de calor pode, portanto, ser definida em termos do joule. Dessa forma, a definição de caloria dada na Seção 2.3 não é mais usada. A definição atual é

$$1 \text{ cal} \equiv 4{,}184 \text{ J} \qquad \text{exatamente} \tag{2.44}$$*

onde o valor 4,184 foi escolhido para concordar com a antiga definição da caloria. A caloria definida por (2.44) é chamada de *caloria termoquímica*, habitualmente designada cal_{th}. (Durante anos, foram empregadas diversas calorias ligeiramente diferentes.)

Não é necessário expressar calor em calorias. O joule pode ser utilizado como a unidade de calor. Isto é o que é feito nas unidades do SI oficialmente recomendadas (Seção 2.1), mas como algumas das tabelas termoquímicas disponíveis utilizam calorias, utilizaremos joules e calorias como as unidades de calor, trabalho e energia interna.

Ainda que não consideremos sistemas com energia mecânica, vale a pena mencionar uma possível fonte de confusão que pode surgir ao tratar de tais sistemas. Suponha uma rocha caindo no vácuo na direção da superfície da Terra. Sua energia total é $E = K + V + U$. Como a energia potencial gravitacional V está incluída como parte da energia do sistema, o campo gravitacional (em que a energia potencial reside) deve ser considerado parte do sistema. Na equação da primeira lei $\Delta E = q + w$, não incluímos o trabalho que uma das partes do sistema realiza sobre a outra parte. Assim, w na primeira lei não inclui o trabalho realizado pelo campo gravitacional sobre o corpo em queda. Então, para a rocha em queda, w é zero; também q é zero. Portanto, $\Delta E = q + w$ é zero, e E permanece constante à medida que o corpo cai (embora K e V variem). Em geral, w em $\Delta E = q + w$ não inclui o trabalho realizado por forças conservativas (forças relacionadas à energia potencial V em $E = K + V + U$).

Algumas vezes as pessoas têm a ideia de que a equação da relatividade especial de Einstein, $E = mc^2$, invalida a conservação da energia, a primeira lei da termodinâmica. Não é assim. Tudo que $E = mc^2$ diz é que uma massa m sempre tem uma energia mc^2 associada a ela e uma energia E sempre tem uma massa $m = E/c^2$ associada a ela. A energia total de sistema mais vizinhança ainda é conservada na relatividade especial; da mesma forma, a massa relativística total do sistema mais vizinhança é conservada na relatividade especial. A energia não pode desaparecer; a massa não pode desaparecer. A equação $\Delta E = q + w$ ainda é válida na relatividade especial. Considere, por exemplo, a fissão nuclear. Embora seja verdade que a soma das massas *em repouso* dos fragmentos nucleares é menor que a massa em repouso do núcleo original, os fragmentos estão se movendo a alta velocidade. A massa relativística de um corpo aumenta com o aumento da velocidade, e a massa relativística total dos fragmentos é exatamente igual à massa relativística do núcleo original. [Alguns físicos argumentam contra o uso do conceito de massa relativística e o uso da fórmula $E = mc^2$ (onde m é a massa relativística). Para pontos de vista opostos, veja G. Oas, arxiv.org/abs/physics/0504110; T. R. Sandin, *Am. J. Phys.*, **59**, 1032 (1991).]

2.5 ENTALPIA

A **entalpia** H de um sistema termodinâmico cuja energia interna, pressão e volume são U, P e V é definida como

$$H \equiv U + PV \qquad \textbf{(2.45)*}$$

Já que U, P e V são funções de estado, H é uma função de estado. Observe em $dw_{rev} = -P\,dV$ que o produto de P e V tem a dimensão de trabalho e, dessa forma, de energia. Portanto, é legítimo somar U e PV. Naturalmente, H tem unidades de energia.

É claro que poderíamos tomar qualquer combinação dimensionalmente correta de funções de estado para definir uma nova função de estado. Assim, poderíamos definir $(3U - 5PV)/T^3$ como a função de estado "blablabla". A motivação para dar um nome especial à função de estado $U + PV$ é que essa combinação de U, P e V ocorre frequentemente em termodinâmica. Por exemplo, seja q_P o calor absorvido em um processo a pressão constante em um sistema fechado. A primeira lei $\Delta U = q + w$ [Eq. (2.39)] dá

$$U_2 - U_1 = q + w = q - \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = q_P - P\int_{V_1}^{V_2} dV = q_P - P(V_2 - V_1)$$

$$q_P = U_2 + PV_2 - U_1 - PV_1 = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) = H_2 - H_1$$

$$\Delta H = q_P \qquad P \text{ constante, sistema fechado, apenas trabalho } P\text{-}V \qquad \textbf{(2.46)*}$$

pois $P_1 = P_2 = P$. Na obtenção de (2.46), utilizamos (2.27) ($w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$) para o trabalho w. A Eq. (2.27) dá o trabalho associado com uma mudança de volume do sistema. Além de por uma mudança de volume, há outras maneiras pelas quais o sistema e a vizinhança podem trocar trabalho, mas não vamos considerar essas possibilidades até o Capítulo 7. Portanto, (2.46) é válida apenas quando nenhum outro tipo de trabalho é realizado, a não ser trabalho de mudança de volume. Observe também que a Eq. (2.27) é para um processo mecanicamente reversível. Um processo a pressão constante é mecanicamente reversível, pois, se existissem forças mecânicas desequilibradas atuando, a pressão P do sistema não permaneceria constante. A Eq. (2.46) diz que para um sistema fechado que só pode realizar trabalho P-V, o calor q_P absorvido em um processo a pressão constante é igual à variação de entalpia do sistema.

Para qualquer mudança de estado, a variação de entalpia é

$$\Delta H = H_2 - H_1 = U_2 + P_2V_2 - (U_1 + P_1V_1) = \Delta U + \Delta(PV) \qquad (2.47)$$

onde $\Delta(PV) \equiv (PV)_2 - (PV)_1 = P_2V_2 - P_1V_1$. Para um processo a pressão constante, $P_2 = P_1 = P$ e $\Delta(PV) = PV_2 - PV_1 = P\,\Delta V$. Portanto

$$\Delta H = \Delta U + P\,\Delta V \qquad P \text{ constante} \qquad (2.48)$$

Um erro que os estudantes às vezes cometem é igualar $\Delta(PV)$ a $P\,\Delta V + V\,\Delta P$. Temos

$$\Delta(PV) = P_2V_2 - P_1V_1 = (P_1 + \Delta P)(V_1 + \Delta V) - P_1V_1$$
$$= P_1\,\Delta V + V_1\,\Delta P + \Delta P\,\Delta V$$

Por causa do termo $\Delta P\, \Delta V$, $\Delta(PV) \neq P\,\Delta V + V\,\Delta P$. Para variações infinitesimais, temos $d(PV) = P\,dV + V\,dP$, pois $d(uv) = u\,dv + v\,du$ [Eq. (1.28)], mas a equação correspondente não é verdadeira para mudanças finitas. [Para uma mudança infinitesimal, a equação depois de (2.48) torna-se $d(PV) = P\,dV + V\,dP + dP\,dV = P\,dv + V\,dP$, pois o produto de dois infinitésimos pode ser desprezado.]

Como U e V são extensivos, H é extensivo. A entalpia molar de uma substância pura é $H_m = H/n = (U + PV)/n = U_m + PV_m$.

Considere agora um processo a volume constante. Se o sistema fechado só pode realizar trabalho P-V, então w tem que ser zero, uma vez que nenhum trabalho P-V é realizado em um processo a volume constante. A primeira lei $\Delta U = q + w$ então se transforma, para um processo a volume constante, em

$$\Delta U = q_V \qquad \text{sistema fechado, apenas trabalho } P\text{-}V\text{, } V \text{ constante} \qquad (2.49)$$

onde q_V é o calor absorvido a volume constante. A comparação de (2.49) e (2.46) mostra que em um processo a pressão constante, H desempenha um papel análogo àquele desempenhado por U em um processo a volume constante.

Da Eq. (2.47), temos $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$. Como sólidos e líquidos têm volumes comparativamente pequenos e sofrem apenas pequenas variações de volume, em quase todos os processos que envolvem apenas sólidos e líquidos (fases *condensadas*) a pressões baixas ou moderadas, o termo $\Delta(PV)$ é desprezível comparado com o termo ΔU. (Por exemplo, lembre-se do exemplo da Seção 2.4 do aquecimento de água líquida, onde obtivemos que $\Delta U = q_P$.) Para fases condensadas que não estejam em pressões elevadas, a variação de entalpia em um processo é essencialmente a mesma que a variação de energia interna: $\Delta H \approx \Delta U$.

2.6 CAPACIDADES CALORÍFICAS

A **capacidade calorífica** C_{pr} de um sistema fechado para um processo infinitesimal pr é definida como

$$C_{pr} \equiv dq_{pr}/dT \qquad \textbf{(2.50)*}$$

onde dq_{pr} e dT são o calor que flui para o sistema e a variação de temperatura do sistema no processo. O subscrito em C indica que a capacidade calorífica depende da natureza do processo. Por exemplo, para um processo a pressão constante obtemos C_P, a **capacidade calorífica a pressão constante** (ou *capacidade calorífica isobárica*):

$$C_P \equiv \frac{dq_P}{dT} \qquad \textbf{(2.51)*}$$

De maneira semelhante, a **capacidade calorífica a volume constante** (ou *capacidade calorífica isocórica*) C_V de um sistema fechado é

$$C_V \equiv \frac{dq_V}{dT} \qquad \textbf{(2.52)*}$$

onde dq_V e dT são o calor adicionado ao sistema e a variação de temperatura do sistema em um processo infinitesimal a volume constante. Estritamente falando, as Eqs. (2.50) a (2.52) aplicam-se apenas a processos reversíveis. Em um aquecimento irreversível, o sistema poderá desenvolver gradientes de temperatura e, então, não haverá qualquer temperatura simples atribuível ao sistema. Se T é indefinida, a variação infinitesimal da temperatura dT é indefinida.

As Eqs. (2.46) e (2.49) escritas para um processo infinitesimal dão $dq_P = dH$ a pressão constante e $dq_V = dU$ a volume constante. Portanto, as Eqs. (2.51) e (2.52) podem ser escritas da seguinte forma

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad \text{sistema fechado, em equilíbrio, apenas trabalho } P\text{-}V \qquad \textbf{(2.53)*}$$

C_P e C_V dão as taxas de variação de H e U com a temperatura.

Para medir C_P de um sólido ou líquido, deve-se mantê-lo a uma pressão constante em um recipiente adiabaticamente fechado e aquecê-lo eletricamente. Para uma corrente I que flui durante um tempo t através de um fio com uma queda de voltagem V no fio, o calor gerado é VIt. Se o aumento da temperatura medida ΔT na substância é pequeno, a Eq. (2.51) dá $C_P = VIt/\Delta T$, onde C_P é o valor à temperatura média do experimento e na pressão do experimento. O C_P de um gás é determinado a partir do aumento de temperatura produzido pelo aquecimento elétrico do gás que flui a uma velocidade conhecida.

O estado termodinâmico de um sistema em equilíbrio em repouso na ausência de campos aplicados é especificado por sua composição (o número de mols de cada componente presente em cada fase) e por quaisquer duas das três variáveis P, V e T. Geralmente são empregadas P e T. Para um sistema fechado de composição fixa, o estado é especificado por P e T. Qualquer função de estado possui um valor definido, uma vez especificado o estado do sistema. Portanto, qualquer função de estado de um sistema fechado em equilíbrio de composição fixa é uma função de T e P. Por exemplo, para tal sistema, $H = H(T, P)$. A derivada parcial $(\partial H(T, P)/\partial T)_P$ também é uma função de T e P. Assim, C_P é uma função de T e P e é, portanto, uma função de estado. De modo semelhante, U pode ser tomado como uma função de T e V, e C_V é uma função de estado.

Para uma substância pura, as **capacidades caloríficas molares** a P constante e a V constante são $C_{P,\text{m}} = C_P/n$ e $C_{V,\text{m}} = C_V/n$. Alguns valores de $C_{P,\text{m}}$ a 25°C e 1 atm estão representados graficamente na Fig. 2.4. O Apêndice oferece mais valores. Claramente, $C_{P,\text{m}}$ aumenta com o aumento da dimensão das moléculas. Veja Seção 2.11 para uma discussão dos valores de $C_{P,\text{m}}$.

Figura 2.4

Capacidades caloríficas molares $C_{P,\text{m}}$ a 25°C e 1 atm. A escala é logarítmica.

Para um sistema monofásico de massa m, a **capacidade calorífica específica** c_P é $c_P \equiv C_P/m$. O adjetivo **específico** significa "dividida pela massa". Assim, o **volume específico** v e a **entalpia específica** h de uma fase de massa m são $v \equiv V/m = 1/\rho$ e $h \equiv H/m$.

Não confunda a capacidade calorífica C_P (que é uma propriedade extensiva) com a capacidade calorífica molar $C_{P,\text{m}}$ ou a capacidade calorífica específica c_P (que são propriedades intensivas). Temos

$$C_{P,\text{m}} \equiv C_P/n \qquad \text{substância pura} \qquad \textbf{(2.54)}^*$$

$$c_P \equiv C_P/m \qquad \text{sistema com uma fase} \qquad \textbf{(2.55)}^*$$

$C_{P,\text{m}}$ e c_P são funções de T e P. A Fig. 2.5 mostra os gráficos de alguns dados para $H_2O(g)$. Essas curvas encontram-se discutidas na Seção 8.6.

Pode-se provar a partir das leis da termodinâmica que para um sistema fechado, C_P e C_V têm que ser ambos positivos. (Veja *Münster*, Seção 40.)

$$C_P > 0, \qquad C_V > 0 \qquad (2.56)$$

Exceções a Eq. (2.56) são sistemas onde efeitos gravitacionais são importantes. Tais sistemas (por exemplo, buracos negros, estrelas e constelações estelares) podem ter capacidades caloríficas negativas [D. Lynden-Bell, *Physica A*, **263**, 293 (1999)].

Qual é a relação entre C_P e C_V? Temos

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (2.57)$$

Esperamos que $(\partial U/\partial T)_P$ e $(\partial U/\partial T)_V$ em (2.57) estejam relacionadas uma com a outra. Em $(\partial U/\partial T)_V$, a energia interna é tratada como uma função de T e V; $U = U(T, V)$. A diferencial total de $U(T, V)$ é [Eq. 1.30)]

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad (2.58)$$

A Eq. (2.58) é válida para qualquer processo infinitesimal, mas como queremos relacionar $(\partial U/\partial T)_V$ a $(\partial U/\partial T)_P$, impomos a restrição de P constante sobre (2.58) para dar

$$dU_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT_P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV_P \tag{2.59}$$

onde os subscritos P indicam que as variações infinitesimais dU, dT e dV ocorrem a P constante. A divisão por dT_P dá

$$\frac{dU_P}{dT_P} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \frac{dV_P}{dT_P}$$

A razão entre infinitesimais dU_P/dT_P é a derivada parcial $(\partial U/\partial T)_P$, então

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{2.60}$$

A substituição de (2.60) em (2.57) dá a relação desejada:

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{2.61}$$

A função de estado $(\partial U/\partial V)_T$ em (2.61) tem dimensões de pressão e é às vezes chamada de *pressão interna*. Claramente, $(\partial U/\partial V)_T$ está relacionada à parte da energia interna U que é devida à energia potencial intermolecular. Uma variação do volume V do sistema mudará a distância intermolecular média e, assim, a energia potencial intermolecular média. Para gases em pressões não elevadas, o valor diminuto das forças intermoleculares torna $(\partial U/\partial V)_T$ pequena em (2.61). Para líquidos e sólidos, onde as moléculas estão próximas umas das outras, as grandes forças intermoleculares tornam $(\partial U/\partial V)_T$ grande. A medição de $(\partial U/\partial V)_T$ em gases é discutida na Seção 2.7.

Figura 2.5

Gráficos do calor específico do $H_2O(g)$ contra T e contra P.

2.7 OS EXPERIMENTOS DE JOULE E DE JOULE-THOMSON

Em 1843 Joule tentou determinar $(\partial U/\partial V)_T$ para um gás medindo a variação de temperatura após a livre expansão do gás em um vácuo. Esse experimento foi repetido por Keyes e Sears em 1924 com uma configuração melhorada (Fig. 2.6).

Inicialmente, enche-se a câmara A com um gás, e evacua-se a câmara B. Então, abre-se a válvula entre as câmaras. Após ser atingido o equilíbrio, a variação de temperatura do sistema é medida pelo termômetro. Como o sistema é cercado por paredes adiabáticas, q é 0; nenhum calor flui para dentro ou para fora do sistema. A expansão em um vácuo é altamente irreversível. Forças desequilibradas finitas atuam dentro do sistema, e à medida que o gás escoa para dentro de B, há turbulência e falta de equilíbrio da pressão. Portanto, $dw = -P\,dV$ não se aplica. No entanto, podemos calcular facilmente o trabalho $-w$ realizado pelo sistema. O único movimento que ocorre é dentro do próprio sistema. Portanto, o gás não realiza qualquer trabalho sobre suas vizinhanças, e vice-versa. Assim, $w = 0$ para expansão para um vácuo. Como $\Delta U = q + w$ para um sistema fechado, temos $\Delta U = 0 + 0 = 0$. Este é um processo a energia constante. O experimento mede a variação de temperatura com variação do volume a energia interna constante, $(\partial T/\partial V)_U$. Mais precisamente, o experimento mede $\Delta T/\Delta V$ a U constante. O método empregado para obter $(\partial T/\partial V)_U$ a partir de medições de $\Delta T/\Delta V$ é semelhante ao descrito posteriormente na presente seção para $(\partial T/\partial P)_H$.

Figura 2.6

A modificação de Keys-Sears do experimento de Joule.

Definimos o *coeficiente de Joule* μ_J (mi jota) como

$$\mu_J \equiv (\partial T/\partial V)_U \tag{2.62}$$

Como a grandeza medida $(\partial T/\partial V)_U = \mu_J$ está relacionada a $(\partial U/\partial V)_T$? As variáveis nessas duas derivadas parciais são as mesmas (a saber, T, U, e V). Portanto, podemos usar $(\partial x/\partial y)_z(\partial y/\partial z)_x(\partial z/\partial x)_y = -1$ [Eq. (1.34)] para relacionar essas derivadas parciais. A substituição de x, y, e z por T, U, e V dá

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U = -1$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left[\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V\right]^{-1}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U\right]^{-1} = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -C_V\mu_J \tag{2.63}$$

onde se utilizou $(\partial z/\partial x)_y = 1/(\partial x/\partial z)_y$, $(\partial U/\partial T)_V = C_V$, e $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$ [Eqs. (1.32), (2.53) e (2.62)].

De acordo com o experimento de 1843 de Joule, μ_J era igual a zero e, portanto, $(\partial U/\partial V)_T$ também era igual a zero. No entanto, sua montagem era tão pobre que seu resultado ficou sem sentido. O experimento de 1924 de Keyes-Sears demonstrou que $(\partial U/\partial V)_T$ é pequeno, mas definitivamente não nulo para gases. Por causa de dificuldades experimentais, apenas algumas medições grosseiras foram feitas.

Em 1853 Joule e William Thomson (posteriormente Lorde Kelvin) realizaram um experimento semelhante ao experimento de Joule, mas permitindo que fossem obtidos resultados muito mais exatos. O **experimento de Joule-Thomson** envolve a lenta passagem de um gás através de uma parede porosa rígida. Um esquema idealizado do experimento está ilustrado na Fig. 2.7. O sistema está entre paredes adiabáticas. O pistão esquerdo é mantido a uma pressão P_1 fixa. O pistão direito é mantido a uma pressão fixa $P_2 < P_1$. A partição B é porosa, mas não muito. Isso permite que o gás seja forçado lentamente de uma câmara para a outra. Como a passagem é lenta, o equilíbrio da pressão é mantido em cada câmara. Essencialmente, toda a queda de pressão de P_1 para P_2 ocorre na parede porosa.

Queremos calcular w, o trabalho realizado sobre o gás quando de sua passagem através da parede. Todo o processo é irreversível, pois P_1 excede P_2 em valor finito, e uma mudança infinitesimal das pressões não consegue inverter o processo. No entanto, a queda de pressão ocorre quase completamente na parede. A parede é rígida, e o gás não realiza trabalho sobre ela, ou vice-versa. A troca de trabalho entre sistema e vizinhanças ocorre unicamente nos dois pistões. Como é mantido o equilíbrio de pressão em cada pistão, podemos usar $dw_{\text{rev}} = -P\,dV$ para calcular o trabalho em cada pistão. O pistão esquerdo realiza trabalho w_L sobre o gás. Temos $dw_L = -P_L\,dV = -P_1\,dV$, onde utilizamos os subscritos L e R para esquerdo e direito. Deixe todo o gás passar. Os volumes inicial e final da câmara esquerda são V_1 e 0, então

$$w_L = -\int_{V_1}^{0} P_1\,dV = -P_1\int_{V_1}^{0} dV = -P_1(0 - V_1) = P_1V_1$$

O pistão direito realiza trabalho dw_R sobre o gás. (w_R é negativo, pois o gás na câmara direita realiza trabalho positivo sobre o pistão.) Temos $w_R = -\int_0^{V_2} P_2\,dV = -P_2V_2$. O trabalho realizado sobre o gás é $w = w_L + w_R = P_1V_1 - P_2V_2$.

A primeira lei para esse processo adiabático ($q = 0$) dá $U_2 - U_1 = q + w = w$, então $U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$ ou $U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1$. Como $H \equiv U + PV$, temos

$$H_2 = H_1 \qquad \text{ou} \qquad \Delta H = 0$$

As entalpias inicial e final são iguais em uma expansão Joule-Thomson.

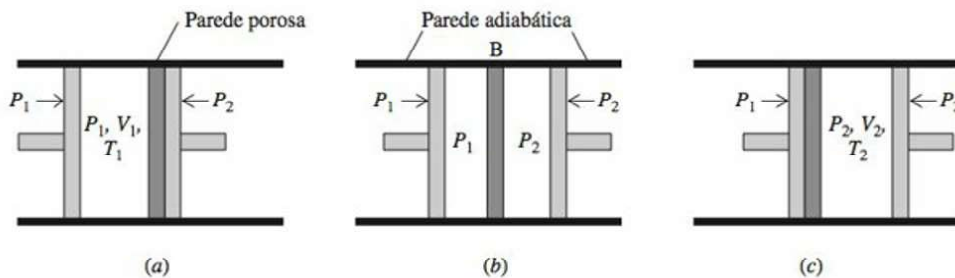



Figura 2.7
O experimento de Joule-Thomson.

A medição da variação de temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$ no experimento de Joule-Thomson dá $\Delta T/\Delta P$ a H constante. Isto pode ser comparado com o experimento de Joule, que mede $\Delta T/\Delta V$ a U constante.

Definimos o **coeficiente de Joule-Thomson** μ_{JT} por

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad \textbf{(2.64)*}$$

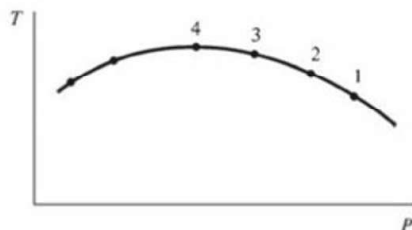



Figura 2.8

Uma curva isentálpica obtida de uma série de experimentos de Joule-Thomson.

μ_{JT} é a razão entre variações infinitesimais de duas propriedades intensivas e, portanto, é uma propriedade intensiva. Como qualquer propriedade intensiva, ela é uma função de T e P (e da natureza do gás).

Um experimento de Joule-Thomson simples produz apenas $(\Delta T/\Delta P)_H$. Para determinar valores de $(\partial T/\partial P)_H$, procedemos assim. Começando com alguma P_1 e T_1 inicial, escolhemos um valor de P_2 menor que P_1 e realizamos o processo de estrangulamento pela passagem do gás através da parede porosa, medindo T_2. Em seguida traçamos a curva de dois pontos (T_1, P_1) e (T_2, P_2) em um diagrama de T-P; esses são pontos 1 e 2 na Fig. 2.8. Como $\Delta H = 0$ para uma expansão Joule-Thomson, os estados 1 e 2 têm entalpias iguais. Uma repetição do experimento com os mesmos P_1 e T_1 inicial, mas com a pressão no pistão direito fixada em um novo valor P_3, dá o ponto 3 no diagrama. Diversas repetições, cada qual com uma pressão final diferente, produzem diversos pontos que correspondem a estados de mesma entalpia. Traçamos uma curva suave (chamada de *curva isentálpica*) através desses pontos. O coeficiente angular da tangente a essa curva em qualquer ponto dá $(\partial T/\partial P)_H$ para a temperatura e pressão naquele ponto. Valores de T e P para os quais μ_{JT} é negativo (pontos à direita do ponto 4) correspondem ao aquecimento na expansão Joule-Thomson. No ponto 4, μ_{JT} é zero. À esquerda do ponto 4, μ_{JT} é positivo, e o gás é resfriado pelo processo de estrangulamento. Para gerar mais curvas isentálpicas e obter mais valores de $\mu_{JT}(T, P)$, utilizamos diferentes temperaturas iniciais T_1.

Valores de μ_{JT} para gases variam de $+3$ até $-0{,}1$°C/atm, dependendo do gás e da sua temperatura e pressão. A Fig. 2.9 é um gráfico de alguns dados de μ_{JT} para o gás N_2.

O processo de estrangulamento de Joule-Thomson é utilizado para liquefazer gases. Para um gás ser resfriado por uma expansão Joule-Thomson ($\Delta P < 0$), seu μ_{JT} deve ser positivo na faixa de T e P envolvida. Na liquefação Joule-Thomson de gases, a parede porosa é substituída por uma abertura estreita (uma válvula de agulha). Outro método de liquefação de gases é uma expansão adiabática aproximadamente reversível contra um pistão.

Um procedimento semelhante ao utilizado para obter (2.63) produz (Probl. 2.35*a*)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -C_P\mu_{JT} \quad (2.65)$$

Podemos usar as identidades termodinâmicas para relacionar os coeficientes de Joule e de Joule-Thomson; veja Probl. 2.35*b*.

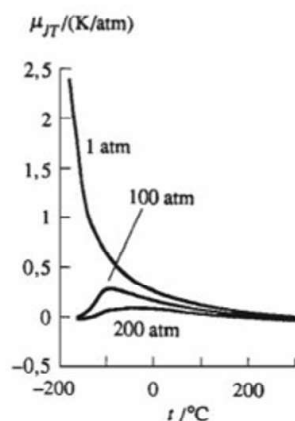
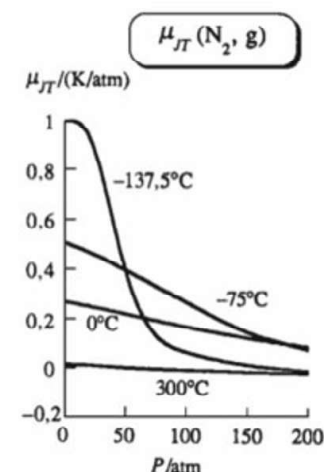



Figura 2.9

O coeficiente de Joule-Thomson do $N_2(g)$ em função de P e em função de T.

2.8 GASES PERFEITOS E A PRIMEIRA LEI

Gases Perfeitos

Um gás ideal foi definido no Capítulo 1 como um gás que obedece à equação de estado $PV = nRT$. De acordo com a visão molecular, um gás ideal é aquele em que não existem quaisquer forças intermoleculares. Se alteramos o volume de um gás ideal enquanto mantemos T constante, mudamos a distância média entre as moléculas, mas, como as forças intermoleculares são nulas, a mudança dessa distância não afeta a energia interna U. A energia cinética translacional média das moléculas do gás é uma função apenas de T (como também é verdade para energias rotacionais e vibracionais moleculares − veja Seção 2.11) e não varia com o volume. Portanto, esperamos que, para um gás ideal, U não varie com V a T constante e $(\partial U/\partial V)_T$ seja zero. No entanto, ainda não estamos em posição de provar isso termodinamicamente. Portanto, para manter o desenvolvimento lógico da termodinâmica, nós agora definimos um **gás perfeito** como aquele que obedece as seguintes equações:

$$PV = nRT \quad \text{e} \quad (\partial U/\partial V)_T = 0 \qquad \text{gás perfeito} \qquad \textbf{(2.66)*}$$

Um gás ideal precisa obedecer apenas a $PV = nRT$. Uma vez que tenhamos postulado a segunda lei da termodinâmica, provaremos que é possível obter $(\partial U/\partial V)_T = 0$ a partir de $PV = nRT$, de modo que não existe, de fato, qualquer distinção entre um gás ideal e um gás perfeito. Até então, manteremos a distinção entre os dois.

Para um sistema fechado em equilíbrio, a energia interna (e qualquer outra função de estado) pode ser expressa como uma função da temperatura e volume: $U = U(T, V)$. No entanto, a Eq. (2.66) afirma que, para um gás perfeito, U é independente do volume. Portanto, U de um gás perfeito depende apenas da temperatura:

$$U = U(T) \qquad \text{gás perfeito} \qquad \textbf{(2.67)*}$$

Como U é independente de V para um gás perfeito, a derivada parcial $(\partial U/\partial T)_V$ em Eq. (2.53) para C_V torna-se uma derivada ordinária: $C_V = dU/dT$ e

$$dU = C_V\,dT \qquad \text{gás perfeito} \qquad \textbf{(2.68)*}$$

Segue de (2.67) e de $C_V = dU/dT$ que C_V de um gás perfeito depende somente de T:

$$C_V = C_V(T) \qquad \text{gás perfeito} \qquad \textbf{(2.69)*}$$

Para um gás perfeito, $H \equiv U + PV = U + nRT$. Portando, a Eq. (2.67) mostra que H depende apenas de T para um gás perfeito. Usando $C_P = (\partial H/\partial V)_P$ [Eq. (2.53)], temos então que

$$H = H(T), \qquad C_P = dH/dT, \qquad C_P = C_P(T) \qquad \text{gás perfeito} \qquad \textbf{(2.70)*}$$

O uso de $(\partial U/\partial V)_T = 0$ [Eq. (2.66)] em $C_P - C_V = [(\partial U/\partial V)_T + P](\partial V/\partial T)_P$ [Eq. (2.61)] dá

$$C_P - C_V = P(\partial V/\partial T)_P \qquad \text{gás perfeito} \qquad (2.71)$$

A partir de $PV = nRT$, obtemos que $(\partial V/\partial T)_P = nR/P$. Portanto, para um gás perfeito $C_P - C_V = nR$ ou

$$C_{P,\text{m}} - C_{V,\text{m}} = R \qquad \text{gás perfeito} \qquad \textbf{(2.72)*}$$

Temos que $\mu_J C_V = -(\partial U/\partial V)_T$ [Eq. (2.63)]. Como $(\partial U/\partial V)_T = 0$ para um gás perfeito, segue que $\mu_J = 0$ para um gás perfeito. Também, $\mu_{JT} C_P = -(\partial H/\partial P)_T$ [Eq. (2.65)]. Uma vez que H depende unicamente de T para um gás perfeito, temos $(\partial H/\partial P)_T = 0$ para tal gás, e $\mu_{JT} = 0$. Surpreendentemente, conforme mostra a Fig. 2.9, μ_{JT} para um gás real não vai a zero à medida que P tende a zero. (Veja Probl. 8.37 para uma análise desse fato.)

Agora aplicamos a primeira lei a um gás perfeito. Para uma mudança de volume reversível, $dw = -P\,dV$ [Eq. (2.26)]. A Eq. (2.68) dá $dU = C_V\,dT$ para um gás perfeito. Para uma quantidade fixa de um gás perfeito, a primeira lei $dU = dq + dw$ (sistema fechado) torna-se

$$dU = C_V\,dT = dq - P\,dV \quad \text{gás perfeito, processo reversível, apenas trabalho } P\text{-}V \quad (2.73)$$

EXEMPLO 2.4 Cálculo de q, w e ΔU

Suponha que 0,100 mol de um gás perfeito com $C_{V,\text{m}} = 1{,}50R$ independente da temperatura realize o processo cíclico reversível $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ ilustrado na Fig. 2.10, onde ou P ou V é mantido constante em cada etapa. Calcule q, w e ΔU para cada etapa e para o ciclo completo.

Uma vez que sabemos como P varia em cada etapa e como as etapas são reversíveis, podemos determinar facilmente w para cada etapa integrando $dw_{\text{rev}} = -P\,dV$. Como ou V ou P é constante em cada etapa, podemos integrar $dq_V = C_V\,dT$ e $dq_P = C_P\,dT$ [Eq. (2.51) e (2.52)] para determinar o calor em cada etapa. A primeira lei $\Delta U = q + w$ então permite o cálculo de ΔU.

Para avaliar integrais como $\int_1^2 C_V\,dT$, vamos precisar conhecer as temperaturas dos estados 1, 2, 3 e 4. Portanto, começamos utilizando $PV = nRT$ para determinar essas

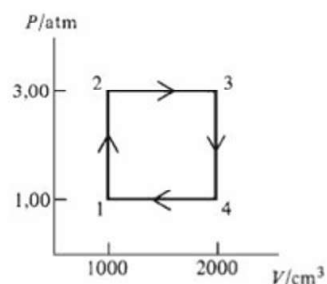



Figura 2.10

Um processo cíclico reversível.

temperaturas. Por exemplo, $T_1 = P_1V_1/nR = 122$ K. De maneira semelhante, $T_2 = 366$ K, $T_3 = 732$ K, $T_4 = 244$ K.

A etapa 1 → 2 é a volume constante, nenhum trabalho é realizado, e $w_{1\to2} = 0$. A etapa 2 → 3 é a pressão constante e

$$w_{2\to3} = -\int_2^3 P\,dV = -P(V_3 - V_2) = -(3{,}00 \text{ atm})(2000 \text{ cm}^3 - 1000 \text{ cm}^3)$$

$$= -3000 \text{ cm}^3 \text{ atm } (8{,}314 \text{ J})/(82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm}) \quad = -304 \text{ J}$$

onde foram utilizados dois valores de R para converter para joules. De modo semelhante, $w_{3\to4} = 0$ e $w_{4\to1} = 101$ J. O trabalho w para o ciclo completo é a soma dos trabalhos para as quatro etapas, então $w = -304 \text{ J} + 0 + 101 \text{ J} + 0 = -203$ J.

A etapa 1 → 2 é a volume constante, e

$$q_{1\to2} = \int_1^2 C_V\,dT = nC_{V,\text{m}}\int_1^2 dT = n(1{,}50R)(T_2 - T_1)$$

$$= (0{,}100 \text{ mol})\ 1{,}50[\ 8{,}314 \text{ J}/(\text{mol K})](366 \text{ K} - 122 \text{ K}) \ = 304 \text{ J}$$

A etapa 2 → 3 é a pressão constante, e $q_{2\to3} = \int_2^3 C_P\,dT$. A Eq. (2.72) dá $C_{P,\text{m}} = C_{V,\text{m}} + R = 2{,}50R$, e determinamos $q_{2\to3} = 761$ J. De forma semelhante, $q_{3\to4} = -608\frac{1}{2}$ J e $q_{4\to1} = -253\frac{1}{2}$ J. O calor total para o ciclo é $q = 304 \text{ J} + 761 \text{ J} - 608\frac{1}{2} \text{ J} - 253\frac{1}{2} \text{ J} = 203$ J.

Temos $\Delta U_{1\to2} = q_{1\to2} + w_{1\to2} = 304 \text{ J} + 0 + 304$ J. De maneira semelhante, encontramos $\Delta U_{2\to3} = 457$ J, $\Delta U_{3\to4} = -608\frac{1}{2}$ J, $\Delta U_{4\to1} = -152\frac{1}{2}$ J. Para o ciclo completo, $\Delta U = 304 \text{ J} + 457 \text{ J} - 608\frac{1}{2} \text{ J} - 152\frac{1}{2} \text{ J} = 0$, o que também pode ser determinado a partir de $q + w$, pois $203 \text{ J} - 203 \text{ J} = 0$. Um procedimento alternativo é utilizar a equação do gás perfeito $dU = C_V\,dT$ para determinar ΔU para cada etapa.

Para esse processo cíclico, determinamos $\Delta U = 0$, $q \neq 0$ e $w \neq 0$. Esses resultados são consistentes com o fato de U ser uma função de estado, mas q e w não o serem.

Exercício

Use a equação do gás perfeito $dU = C_V\,dT$ para determinar ΔU para cada etapa do ciclo da Fig. 2.10. (*Resposta*: 304 J, 456 J, −609 J, −152 J.)

Exercício

Verifique que w para o processo cíclico reversível do presente exemplo é igual a menos a área contida dentro das linhas da Fig. 2.10.

Processo Isotérmico Reversível em um Gás Perfeito

Considere o caso especial de um processo isotérmico (T constante) reversível em um gás perfeito. (Em toda a presente seção, supõe-se o sistema como fechado.) Para uma quantidade fixa de um gás perfeito, U depende unicamente de T [Eq. (2.67)]. Portanto, $\Delta U = 0$ para uma mudança isotérmica de estado em um gás perfeito. Isto também segue de $dU = C_V\,dT$ para um gás perfeito. A primeira lei $\Delta U = q + w$ torna-se $0 = q + w$ e $q = -w$. A integração de $dw_{\text{rev}} = -P\,dV$ e o uso de $PV = nRT$ dão

$$w = -\int_1^2 P\,dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V}\,dV = -nRT\int_1^2 \frac{1}{V}\,dV = -nRT(\ln V_2 - \ln V_1)$$

$$w = -q = nRT \ln\frac{V_1}{V_2} = nRT \ln\frac{P_2}{P_1} \quad \text{processo isotérmico reversível, gás perfeito} \quad (2.74)$$

onde foi utilizada a lei de Boyle. Se o processo é uma expansão ($V_2 > V_1$), então w (o traba-

lho realizado *sobre* o gás) é negativo e q (o calor fornecido ao gás) é positivo. Todo o calor fornecido aparece como trabalho realizado pelo gás, mantendo U como constante para o gás perfeito. É melhor *não* memorizar uma equação como (2.74), pois ela pode ser rapidamente obtida de $dw = -P\,dV$.

Para efetuar uma mudança de volume isotérmica reversível em um gás, imaginamos que o gás está em um cilindro equipado com um pistão sem atrito. Colocamos o cilindro em um grande banho a temperatura constante (Fig. 2.11) e mudamos a pressão externa sobre o pistão com uma velocidade infinitesimal. Se aumentarmos a pressão, o gás será comprimido lentamente. O trabalho realizado sobre o gás transferirá energia para ele e tenderá a aumentar sua temperatura com uma velocidade infinitesimal. Esse aumento infinitesimal da temperatura fará com que o calor flua para fora do gás para o banho vizinho, mantendo, daí, o gás a uma temperatura essencialmente constante. Se diminuirmos a pressão, o gás irá se expandir lentamente, realizando trabalho sobre a vizinhança; a resultante queda infinitesimal da temperatura do gás fará com que calor flua para dentro do gás vindo do banho, mantendo a temperatura constante no gás.

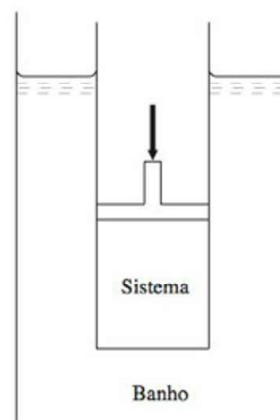



Figura 2.11

Montagem para uma mudança isotérmica de volume.

EXEMPLO 2.5 Cálculo de q, w e ΔU

Um cilindro equipado com um pistão sem atrito contém 3,00 mols do gás He em $P =$ 1,00 atm e está em um grande banho à temperatura constante de 400 K. A pressão é irreversivelmente aumentada para 5,00 atm. Determine w, q e ΔU para este processo.

É uma excelente aproximação considerar o hélio como gás perfeito. Como T é constante, ΔU é zero [Eq. (2.68)]. A Eq. (2.74) dá

$$w = (3{,}00 \text{ mol})(8{,}314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K}) \ln (5{,}00/1{,}00) = (9980 \text{ J}) \ln 5{,}00$$

$$w = (9980 \text{ J})(1{,}609) = 1{,}61 \times 10^4 \text{ J}$$

Também, $q = -w = -1{,}61 \times 10^4$ J. É claro que w (o trabalho realizado sobre o gás) é positivo para a compressão. O calor q é negativo porque o calor deve fluir do gás para o banho que o envolve a temperatura constante para manter o gás a 400 K à medida que é comprimido.

Exercício

0,100 mol de um gás perfeito com $C_{V,m} = 1{,}50R$ expande-se reversível e isotermicamente a 300 K de 1,00 para 3,00 L. Determine q, w e ΔU para este processo. (*Resposta*: 274 J, −274 J, 0.)

Processo Reversível a *P* Constante (ou *V* Constante) em um Gás Perfeito

Os cálculos de q, w e ΔU para esses processos foram mostrados no Exemplo 2.4.

Processo Adiabático Reversível em um Gás Perfeito

Para um processo adiabático, $dq = 0$. Para um processo reversível em um sistema que realiza somente trabalho *P-V*, $dw = -P\,dV$. Para um gás perfeito, $dU = C_V\,dT$ [Eq. (2.68)]. Portanto, para um processo adiabático reversível em um gás perfeito, a primeira lei $dU = dq + dw$ torna-se

$$C_V\,dT = -P\,dV = -(nRT/V)\,dV$$

$$C_{V,m}\,dT = -(RT/V)\,dV$$

onde foram utilizados $PV = nRT$ e $C_{V,m} = C_V/n$. Para integrar essa equação, separamos as variáveis, colocando todas as funções de T em um dos lados e todas as funções de V no outro lado. Obtemos $(C_{V,m}/T)dT = -(R/V)dV$. A integração dá

$$\int_1^2 \frac{C_{V,m}}{T}\,dT = -\int_1^2 \frac{R}{V}\,dV = -R(\ln V_2 - \ln V_1) = R \ln \frac{V_1}{V_2} \tag{2.75}$$

Para um gás perfeito, $C_{V,m}$ é uma função de T [Eq. (2.69)]. Se a variação de temperatura no processo é pequena, $C_{V,m}$ não mudará muito, podendo ser considerada como aproximadamente constante. Um outro caso onde $C_{V,m}$ é quase constante é para gases monoatômicos, onde $C_{V,m}$ é essencialmente independente de T em uma faixa muito ampla de temperatura (Seção 2.11 e Fig. 2.15). A aproximação de ser $C_{V,m}$ constante dá $\int_1^2 (C_{V,m}/T)dT = C_{V,m}\int_1^2 T^{-1}\,dT = C_{V,m}\ln(T_2/T_1)$, e a Eq. (2.75) torna-se $C_{V,m}\ln(T_2/T_1) = R\ln(V_1/V_2)$ ou

$$\ln(T_2/T_1) = \ln(V_1/V_2)^{R/C_{V,m}}$$

onde foi utilizado $k\ln x = \ln x^k$ [Eq. (1.70)]. Se $\ln a = \ln b$, então $a = b$. Daí

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_{V,m}} \quad \text{gás perfeito, processo adiabático reversível, } C_V \text{ constante} \qquad (2.76)$$

Como C_V é sempre positivo [Eq. (2.56)], a Eq. (2.76) diz que, quando $V_2 > V_1$, teremos $T_2 < T_1$. Um gás perfeito é resfriado por uma expansão adiabática reversível. Ao se expandir adiabaticamente, o gás realiza trabalho sobre sua vizinhança, e como q é zero, U deve diminuir; portanto, T diminui. Um dos métodos empregados em refrigeração é uma expansão quase reversível e quase adiabática.

Uma equação alternativa é obtida utilizando-se $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$. A Eq. (2.76) torna-se

$$P_2V_2/P_1V_1 = (V_1/V_2)^{R/C_{V,m}} \quad \text{e} \quad P_1V_1^{1+R/C_{V,m}} = P_2V_2^{1+R/C_{V,m}}$$

O expoente é $1 + R/C_{V,m} = (C_{V,m} + R)/C_{V,m} = C_{P,m}/C_{V,m}$, pois $C_{P,m} - C_{V,m} = R$ para um gás perfeito [Eq. (2.72)]. Definindo a ***razão entre as capacidades caloríficas*** γ (gama) como

$$\gamma \equiv C_P/C_V$$

temos

$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} \quad \text{gás perfeito, processo adiabático reversível, } C_V \text{ constante} \qquad (2.77)$$

Para um processo adiabático, $\Delta U = q + w = w$. Para um gás perfeito, $dU = C_V dT$. Com a aproximação de C_V constante, temos que

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = w \quad \text{gás perfeito, processo adiabático, } C_V \text{ constante} \qquad (2.78)$$

Para realizar um processo adiabático reversível em um gás, o banho a temperatura constante circundante apresentado na Fig. 2.11 é substituído por paredes adiabáticas, e a pressão externa é variada lentamente.

Poderíamos comparar uma expansão isotérmica reversível de um gás perfeito com a expansão adiabática reversível do gás. Imagine que o gás se encontra inicialmente nas mesmas P_1 e V_1 e termina no mesmo V_2. Para o processo isotérmico, $T_2 = T_1$. Para a expansão adiabática, mostramos que $T_2 < T_1$. Consequentemente, a pressão final P_2 para a expansão adiabática deve ser menor que P_2 para a expansão isotérmica (Fig. 2.12).

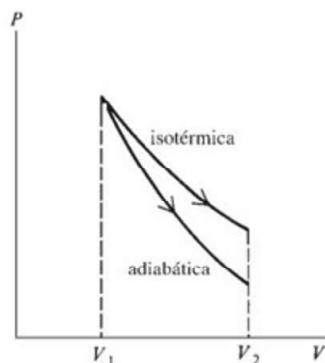



Figura 2.12

Expansões isotérmicas e adiabáticas reversíveis do gás ideal que começam no mesmo estado.

Resumo

Um gás perfeito obedece a $PV = nRT$, tem $(\partial U/\partial V)_T = 0 = (\partial H/\partial P)_T$, tem U, H, C_V e C_P dependentes apenas de T, tem $C_P - C_V = nR$, e tem $dU = C_V\,dT$ e $dH = C_P\,dT$. Essas equações são válidas apenas para um gás perfeito. Um erro comum que os estudantes cometem é usar uma dessas equações onde ela não se aplica.

2.9 CÁLCULO DAS GRANDEZAS DA PRIMEIRA LEI

A presente seção revê processos termodinâmicos e, então, faz um sumário dos métodos disponíveis para cálculo de q, w, ΔU e ΔH em um processo.

Processos Termodinâmicos

Quando um sistema termodinâmico é submetido a uma mudança de estado, dizemos que ele sofreu um **processo**. O **caminho** de um processo consiste na série de estados termodinâmicos

através dos quais o sistema passa em sua trajetória desde o estado inicial até o estado final. Dois processos que começam no mesmo estado inicial e terminam no mesmo estado final, mas atravessam diferentes caminhos (por exemplo, *a* e *b* na Fig. 2.3) são processos diferentes. (O termo "mudança de estado" não deve ser confundido com o termo "mudança de fase". Em termodinâmica, um sistema sofre uma **mudança de estado** sempre que uma ou mais propriedades termodinâmicas que definem o estado do sistema mudam seus valores.)

Em um processo **cíclico**, o estado final do sistema é o mesmo que o estado inicial. Neste tipo de processo, a variação de cada função de estado é nula: $0 = \Delta T = \Delta P = \Delta V = \Delta U = \Delta H$ etc. No entanto, q e w não precisam ser zero para um processo cíclico (lembre-se do Exemplo 2.4 da Seção 2.8).

Em um processo **reversível**, o sistema está sempre infinitesimalmente próximo do equilíbrio e uma mudança infinitesimal das condições pode restaurar sistema e vizinhanças aos seus estados iniciais. Para realizar um processo reversivelmente, deve-se ter apenas diferenças infinitesimais de pressões e temperaturas, para que trabalho e calor possam fluir lentamente. Quaisquer mudanças da composição química devem ocorrer lenta e reversivelmente; além disso, não deve existir qualquer atrito. Vimos que o trabalho em um processo mecanicamente reversível é dado por $dw_{rev} = -P\,dV$. No Capítulo 3 vamos relacionar o calor dq_{rev} em um processo reversível com funções de estado [veja Eq. (3.20)].

Em um processo **isotérmico,** T é constante durante todo o processo. Para isso, encerra-se o sistema entre paredes termicamente condutoras e coloca-se o mesmo em um grande banho a temperatura constante. Para um gás perfeito, U é apenas uma função de T, então U é constante em um processo isotérmico; isto não é necessariamente verdade para sistemas que não sejam gases perfeitos.

Em um processo **adiabático,** $dq = 0$ e $q = 0$. Isto pode ser obtido envolvendo-se o sistema com paredes adiabáticas.

Em um processo a **volume constante** (isocórico), V é mantido constante durante todo o processo. Aqui, o sistema fica encerrado entre paredes rígidas. Contanto que o sistema seja capaz de realizar apenas trabalho P-V, o trabalho w é zero em um processo isocórico.

Em um processo a **pressão constante** (isobárico), P é mantida constante durante todo o processo. Experimentos com sólidos e líquidos frequentemente são realizados com o sistema aberto para a atmosfera; neste caso, P é constante e igual à pressão atmosférica. Para executar um processo a P constante em um gás, encerra-se o gás em um ciclindro com um pistão móvel, mantém-se a pressão externa sobre o pistão fixa e igual à pressão inicial do gás e aquece-se ou resfria-se o gás lentamente, mudando, dessa forma, seu volume e temperatura a P constante. Para um processo a pressão constante, vimos que $\Delta H = q_P$.

Os estudantes frequentemente ficam confusos em termodinâmica porque não entendem se a grandeza se refere ou não a uma *propriedade* de um sistema em algum estado termodinâmico particular ou se refere ou não a um *processo* pelo qual passa o sistema. Por exemplo, H é uma propriedade de um sistema e tem um valor definido, uma vez que se tenha definido o estado do sistema; ao contrário, $\Delta H \equiv H_2 - H_1$ é a *variação* de entalpia para um processo em que o sistema vai do estado 1 para o estado 2. Cada estado de um sistema termodinâmico possui um valor definido de H. Cada mudança de estado tem um valor definido de ΔH.

Existem dois tipos de grandezas para um processo. O valor de uma grandeza como ΔH, que é a variação de uma função de estado, é independente do caminho do processo e depende unicamente dos estados final e inicial: $\Delta H = H_2 - H_1$. O valor de uma grandeza como q ou w, que não são variações de funções de estado, depende do caminho do processo e não pode ser determinado somente a partir dos estados final e inicial.

Vamos rever agora o cálculo de q, w, ΔU e ΔH para vários processos. Nessa revisão, supomos que o sistema é fechado e que apenas trabalho P-V é realizado.

1. **Mudança de fase reversível a T e P constantes**. Uma **mudança de fase** ou **transição de fase** é um processo em que pelo menos uma nova fase aparece em um sistema sem a ocorrência de uma reação química. Exemplos incluem fusão do gelo em água líquida, a transformação de enxofre sólido ortorrômbico em enxofre sólido monoclínico (Seção 7.4), e o congelamento do gelo a partir de uma solução aquosa (Seção 12.3). Por ora, estaremos interessados apenas nas transições de fase que envolvem substâncias puras.

O calor q é determinado a partir do calor latente medido (Seção 7.2) da mudança de fase. O trabalho w é determinado a partir de $w = -\int_1^2 P\,dV = -P\Delta V$, onde ΔV é calculado a partir das massas específicas das duas fases. Se uma das fases é um gás, podemos usar $PV = nRT$ para determinar seu volume (a menos que gás esteja a uma massa específica alta). ΔH para esse processo a pressão constante é determinado a partir de $\Delta H = q_P = q$. Finalmente, ΔU é determinado a partir de $\Delta U = q + w$. Como exemplo, o calor medido (latente) da fusão da H_2O a 0ºC e 1 atm é 333 J/g. Para a fusão de 1 mol (18,0 g) de gelo a essa T e P, $q = \Delta H = 6{,}01$ kJ. A termodinâmica não consegue nos fornecer os valores dos calores latentes de mudanças de fase ou das capacidades caloríficas. Essas grandezas devem ser medidas. (Pode-se utilizar a mecânica estatística para calcular teoricamente as capacidades caloríficas de certos sistemas, como veremos posteriormente.)

2. **Aquecimento a pressão constante sem qualquer mudança de fase**. Um processo a pressão constante é mecanicamente reversível, logo

$$w = w_{\text{rev}} = -\int_1^2 P\,dV = -P\,\Delta V \qquad P \text{ constante}$$

onde ΔV é determinado a partir das massas específicas nas temperaturas inicial e final ou a partir de $PV = nRT$, se a substância é um gás perfeito. Se o aquecimento (ou resfriamento) é reversível, então a T do sistema é bem definida e $C_P = dq_P/dT$ se aplica. A integração dessa equação e o uso de $\Delta H = q_P$ dão

$$\Delta H = q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T)\,dT \qquad P \text{ constante} \tag{2.79}$$

Como P é constante, não nos preocupamos em indicar que C_P depende de P bem como de T. A dependência de C_P e C_V com a pressão é muito pequena. A menos que se esteja lidando com altas pressões, um valor de C_P medido a 1 atm pode ser utilizado a outras pressões. ΔU é determinado a partir de $\Delta U = q + w = q_P + w$.

Se o aquecimento a pressão constante é irreversível (por exemplo, se durante o aquecimento há uma diferença de temperatura finita entre sistema e vizinhanças ou se existem gradientes de temperatura no sistema), a relação $\Delta H = \int_1^2 C_P\,dT$ ainda se aplica, contanto que os estados inicial e final sejam estados em equilíbrio. Isto é assim porque H é uma função de estado e o valor de ΔH é independente do caminho (processo) empregado para conectar os estados 1 e 2. Se ΔH é igual a $\int_1^2 C_P\,dT$ para um caminho reversível entre os estados 1 e 2, então ΔH deve ser igual a $\int_1^2 C_P\,dT$ para qualquer caminho irreversível entre os estados 1 e 2. Também, ao obter $\Delta H = q_P$ [Eq. (2.46)], não supusemos que o aquecimento fosse reversível, apenas que P era constante. Dessa forma, a Eq. (2.79) é válida para qualquer variação de temperatura a pressão constante em um sistema fechado e somente com trabalho P-V.

Como H é uma função de estado, podemos utilizar a integral em (2.79) para determinar ΔH para qualquer processo, cujos estados inicial e final têm a mesma pressão, ocorra ou não o processo inteiro a pressão constante.

3. **Aquecimento a volume constante sem qualquer mudança de fase**. Como V é constante, $w = 0$. A integração de $C_V = dq_V/dT$ e o uso de $\Delta U = q + w = q_V$ dão

$$\Delta U = \int_1^2 C_V\,dT = q_V \qquad V \text{ constante} \tag{2.80}$$

Assim como (2.79), a Eq. (2.80) é válida, seja o aquecimento reversível ou não. ΔH é determinado a partir de $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + V\,\Delta P$.

4. **Mudança de estado de um gás perfeito**. Como U e H de um gás perfeito dependem apenas de T, integramos $dU = C_V\,dT$ e $dH = C_P\,dT$ [Eqs. (2.68) e (2.70)] para dar

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T)\,dT, \qquad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T)\,dT \qquad \text{gás perfeito} \qquad (2.81)$$

Se $C_V(T)$ ou $C_P(T)$ for conhecido, podemos utilizar $C_P - C_V = nR$ e integrar para determinar ΔU e ΔH. As equações em (2.81) aplicam-se a qualquer mudança de estado de um gás perfeito, inclusive mudanças irreversíveis e mudanças em que P e V mudam. Os valores de q e w dependem do caminho. Se o processo é reversível, então $w = -\int_1^2 P\,dV = -nR \int_1^2 (T/V)\,dV$, e podemos determinar w se soubermos como T varia em função de V. Tendo determinado w, usamos $\Delta U = q + w$ para determinar q.

5. **Processo isotérmico reversível em um gás perfeito**. Uma vez que U e H do gás perfeito são funções apenas de T, temos $\Delta U = 0$ e $\Delta H = 0$. Também, $w = -\int_1^2 P\,dV = -nRT \ln(V_2/V_1)$ [Eq. (2.74)] e $q = -w$, pois $q + w = \Delta U = 0$.
6. **Processo adiabático reversível em um gás perfeito**. O processo é adiabático, então $q = 0$. Determinamos ΔU e ΔH a partir das equações em (2.81). A primeira lei dá $w = \Delta U$. Se C_V é essencialmente constante, o estado final do gás pode ser determinado a partir de $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$ [Eq. (2.77)], onde $\gamma \equiv C_P/C_V$.
7. **Expansão adiabática de um gás perfeito no vácuo**. Neste caso (Seção 2.7), $q = 0$, $w = 0$, $\Delta U = q + w = 0$, e $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR\,\Delta T = 0$.

As Eqs. (2.79) e (2.80) nos dizem como uma variação de temperatura a P constante ou a V constante afeta H e U. Neste ponto, ainda não somos capazes de determinar os efeitos de uma variação de P e V sobre H e U. Isso será abordado no Capítulo 4.

Uma palavra a respeito de unidades. Os dados de capacidade calorífica e calor latente às vezes são tabulados em calorias, então q às vezes é calculado em calorias. As pressões são frequentemente dadas em atmosferas, então o trabalho P-V é frequentemente calculado em cm^3 atm. A unidade do SI para q, w, ΔU e ΔH é o joule. Portanto, frequentemente queremos converter entre joules, calorias e cm^3 atm. Fazemos isto usando os valores de R dados por (1.19) a (1.21). Veja o Exemplo 2.2 na Seção 2.2.

Uma estratégia útil para determinar uma grandeza como ΔU ou q para um processo é escrever a expressão para a grandeza infinitesimal correspondente e, então, integrar essa expressão do estado inicial até o estado final. Por exemplo, para determinar ΔU em uma mudança de estado de um gás ideal, escrevemos $dU = C_V\,dT$ e $\Delta U = \int_1^2 C_V(T)\,dT$; para determinar q em um processo a pressão constante, escrevemos $dq_P = C_P\,dT$ e $q_P = \int_1^2 C_P\,dT$. A variação infinitesimal de uma função de estado sob a condição de P ou T ou V constante pode frequentemente ser determinada a partir da derivada parcial apropriada. Por exemplo, se queremos dU em um processo a volume constante, usamos $(\partial U/\partial T)_V = C_V$ para escrever $dU = C_V\,dT$ a V constante e $\Delta U = \int_1^2 C_V\,dT$, onde a integração é a V constante.

Ao avaliar uma integral do estado 1 para 2, você pode colocar grandezas que são constantes para fora da integral, mas qualquer coisa que variar durante o processo deve permanecer dentro da integral. Assim, para um processo a pressão constante, $\int_1^2 P\,dV = P\int_1^2 dV\ P = P(V_2 - V_1)$, e para um processo isotérmico, $\int_1^2 (nRT/V)\,dV = nRT\int_1^2 (1/V)\,dV = nRT\ln(V_2/V_1)$. No entanto, na avaliação de $\int_1^2 C_P(T)\,dT$, não podemos trazer C_P para fora da integral, a menos que saibamos que ele é constante na faixa de temperatura de T_1 até T_2.

EXEMPLO 2.6 Cálculo de ΔH

O $C_{P,m}$ de uma certa substância na faixa de temperatura de 250 a 500 K a 1 bar de pressão é dada por $C_{P,m} = b + kT$, onde b e k são constantes conhecidas. Se n mols dessa

substância são aquecidos de T_1 até T_2 a 1 bar (onde T_1 e T_2 estão na faixa de 250 a 500 K), determine a expressão para ΔH.

Como P é constante para o aquecimento, usamos (2.79) para obter

$$\Delta H = q_P = \int_1^2 nC_{P,\mathrm{m}}\, dT = n\int_{T_1}^{T_2} (b + kT)\, dT = n(bT + \tfrac{1}{2}kT^2)\Big|_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H = n[b(T_2 - T_1) + \tfrac{1}{2}k(T_2^2 - T_1^2)]$$

Exercício

Determine a expressão de ΔH quando n mols de uma substância com $C_{P,\mathrm{m}} = r + sT^{1/2}$, onde r e s são constantes, são aquecidos a pressão constante de T_1 até T_2. [*Resposta*: $nR(T_2 - T_1) + \frac{2}{3}ns(T_2^{3/2} - T_1^{3/2})$.]

2.10 FUNÇÕES DE ESTADO E INTEGRAIS DE LINHA

Vamos agora discutir formas para testar se uma grandeza é ou não uma função de estado. Imagine que o sistema vai do estado 1 para o estado 2 por algum processo. Subdividimos o processo em etapas infinitesimais. Seja db uma grandeza infinitesimal associada com cada etapa infinitesimal. Por exemplo, db pode ser a quantidade infinitesimal de calor que flui para dentro do sistema em uma etapa infinitesimal ($db = dq$), ou pode ser a variação infinitesimal da pressão do sistema ($db = dP$), ou pode ser o fluxo infinitesimal de calor dividido pela temperatura do sistema ($db = dq/T$) etc. Para determinar se db é ou não a diferencial de uma função de estado, consideramos a integral de linha $_L\int_1^2 db$, onde L indica que o valor da integral depende, em geral, do processo (caminho) utilizado para ir do estado 1 para o estado 2.

A integral de linha $_L\int_1^2 db$ é igual à soma das grandezas infinitesimais db para as etapas infinitesimais nas quais dividimos o processo. Se b é uma função de estado, então a soma das variações infinitesimais de b é igual à variação total $\Delta b \equiv b_2 - b_1$ de b do estado inicial até o estado final. Por exemplo, se b é a temperatura, então $_L\int_1^2 dT = \Delta T = T_2 - T_1$; de modo semelhante, $_L\int_1^2 dU = U_2 - U_1$. Temos que

$$\int_{1\,L}^{2} db = b_2 - b_1 \qquad \text{se } b \text{ é uma função de estado} \tag{2.82}$$

Como $b_2 - b_1$ é independente do caminho utilizado para ir do estado 1 para o estado 2 e depende apenas dos estados 1 e 2, inicial e final, o valor da integral de linha $_L\int_1^2 db$ é independente do caminho quando b é uma função de estado.

Suponha que b não seja uma função de estado. Por exemplo, seja $db = dq$ o calor infinitesimal que flui para dentro de um sistema. A soma das quantidades infinitesimais de calor é igual ao calor total q que flui para o sistema em um processo que leva do estado 1 para o estado 2; temos que $_L\int_1^2 dq = q$; de modo semelhante, $_L\int_1^2 dw = w$, onde w é o trabalho no processo. Vimos que q e w não são funções de estado, mas dependem do caminho do estado 1 para o estado 2. Os valores das integrais $_L\int_1^2 dq$ e $_L\int_1^2 dw$ dependem do caminho de 1 a 2. Em geral, se b não é uma função de estado, então $_L\int_1^2 db$ depende do caminho. As diferenciais de uma função de estado, por exemplo, dU, são chamadas de *diferenciais exatas* em matemática; as diferenciais dq e dw são *inexatas*. Alguns textos utilizam um símbolo

especial para representar diferenciais inexatas e escrevem $đq$ e $đw$ (ou Dq e Dw) em lugar de dq e dw.

A partir da Eq. (2.82), segue que, se o valor da integral de linha $\int_{L\,1}^{2} db$ depende do caminho do estado 1 para o estado 2, então b não pode ser uma função de estado.

Ao contrário, se $\int_{L\,1}^{2} db$ tem o mesmo valor para todo caminho possível do estado 1 para o estado 2, b é uma função de estado cujo valor para qualquer estado do sistema pode ser definido como é visto a seguir. Escolhemos um estado r de referência e atribuímos a ele algum valor de b, que denotamos por b_r. O valor de b de um estado arbitrário 2 é, então, definido por

$$b_2 - b_r = \int_r^2 db \tag{2.83}$$

Uma vez que, por hipótese, a integral em (2.83) é independente do caminho, o valor de b_2 depende apenas do estado 2; $b_2 = b_2(T_2, P_2)$, e b é, portanto, uma função de estado.

Se A é qualquer função de estado, ΔA deve ser zero para qualquer processo cíclico. Para indicar um processo cíclico, adiciona-se um círculo ao símbolo da integral de linha. Se b é uma função de estado, então (2.82) dá $\oint db = 0$ para qualquer processo cíclico. Por exemplo, $\oint dU = 0$. Porém observe que $\oint db = q$ e $\oint dw = w$, onde o calor q e o trabalho w não são necessariamente zero para um processo cíclico.

Agora mostramos que, se

$$\oint db = 0$$

para todo processo cíclico, então o valor de $\int_{L\,1}^{2} db$ é independente do caminho e, portanto, b é uma função de estado. A Fig. 2.13 mostra três processos que ligam os estados 1 e 2. Os processos I e II constituem um ciclo. Portanto, a Eq. $\oint db = 0$ dá

Figura 2.13

Três processos que ligam os estados 1 e 2.

$$\underset{\text{I}}{\int_2^1} db + \underset{\text{II}}{\int_1^2} db = 0 \tag{2.84}$$

Da mesma forma, os processos I e III constituem um ciclo, e

$$\underset{\text{I}}{\int_2^1} db + \underset{\text{III}}{\int_1^2} db = 0 \tag{2.85}$$

Subtraindo (2.85) de (2.84), temos

$$\underset{\text{II}}{\int_1^2} db = \underset{\text{III}}{\int_1^2} db \tag{2.86}$$

Como os processos II e III são processos arbitrários que ligam ao estados 1 e 2, a Eq. (2.86) mostra que a integral de linha $\int_{L\,1}^{2} db$ tem o mesmo valor para todo processo entre os estados 1 e 2. Assim, b deve ser uma função de estado.

Resumo

Se b é uma função de estado, então $\int_{L\,1}^{2} db$ é igual a $b_2 - b_1$ e é independente do caminho do estado 1 para o estado 2. Se b é uma função de estado, então $\oint db = 0$.

Se o valor de $\int_{L\,1}^{2} db$ é independente do caminho de 1 para 2, então b é uma função de estado. Se $\oint db = 0$ para todo processo cíclico, então b é uma função de estado.

2.11 A NATUREZA MOLECULAR DA ENERGIA INTERNA

Energia interna é energia ao nível molecular. A descrição molecular da energia interna está fora do escopo da termodinâmica, mas um entendimento qualitativo das energias moleculares vale a pena.

Primeiramente, considere um gás. As moléculas estão se movendo através do espaço. Uma molécula tem uma energia cinética translacional $\frac{1}{2}mv^2$, onde m e v são a massa e velocidade da molécula. Uma **translação** é um movimento em que todo ponto do corpo se move à mesma distância na mesma direção. Posteriormente utilizaremos a mecânica estatística para mostrar que a energia cinética translacional molecular total $U_{\text{tr,m}}$ de um mol de gás é diretamente proporcional à temperatura absoluta e é dada por [Eq. (14.14)] $U_{\text{tr,m}} = \frac{3}{2}RT$, onde R é a constante do gás.

Se cada molécula do gás tem mais de um átomo, então as moléculas sofrem movimentos rotacionais e vibracionais além da translação. Uma **rotação** é um movimento em que a orientação espacial do corpo muda, mas as distâncias entre todos os pontos do corpo permanecem fixas e o centro de massa do corpo não se move (de modo que não existe qualquer movimento translacional). No Capítulo 21, vamos utilizar a mecânica estatística para mostrar que, exceto a temperaturas muito baixas, a energia de rotação molecular $U_{\text{rot,m}}$ em um mol de gás é RT para moléculas lineares e $\frac{3}{2}RT$ para moléculas não lineares [Eq. (21.112)]: $U_{\text{rot,lin,m}} = RT$; $U_{\text{rot,nãolin,m}} = \frac{3}{2}RT$.

Além das energias translacional e rotacional, os átomos de uma molécula têm energia vibracional. Em uma **vibração** molecular, os átomos oscilam em torno de suas posições de equilíbrio na molécula. Uma molécula tem várias maneiras características de vibrar, cada qual sendo chamada de um modo normal de vibração (veja, por exemplo, as Figs. 20.26 e 20.27). A mecânica quântica mostra que a menor energia vibracional possível não é zero, mas é igual a uma grandeza denominada energia vibracional molecular do ponto zero (assim chamada porque está presente mesmo à temperatura do zero absoluto). A contribuição da energia vibracional U_{vib} para a energia interna de um gás é uma função complicada da temperatura [Eq. (21.113)]. Para a maior parte das moléculas diatômicas (dois átomos) leves (por exemplo, H_2, N_2, HF, CO), a temperaturas baixas e moderadas (até diversas centenas de kelvins), a energia vibracional molecular média permanece quase igual à energia do ponto zero à medida que a temperatura aumenta. Para moléculas poliatômicas (principalmente as de cinco ou mais átomos) e para moléculas diatômicas pesadas (por exemplo, I_2), à temperatura ambiente, as moléculas geralmente têm quantidades significativas de energia vibracional acima da energia do ponto zero.

A Fig. 2.14 mostra os movimentos translacional, rotacional e vibracional no CO_2.

Na mecânica clássica, a energia possui uma gama contínua de valores possíveis. A mecânica quântica (Capítulo 17) mostra que as energias possíveis de uma molécula estão restritas a certos valores chamados de **níveis de energia**. Por exemplo, os valores de energia vibracional possíveis de uma molécula diatômica são $J(J + 1)b$ [Eq. (17.81)], onde b é uma constante para uma molécula dada e J pode ter os valores 0, 1, 2 etc. Observa-se (Seção 21.5) que há uma **distribuição** de moléculas nos níveis de energia possíveis. Por exemplo, para o gás CO a 298 K, 0,93% das moléculas estão no nível $J = 0$; 2,7% estão no nível $J = 1$; 4,4% estão no nível $J = 2$; …, 3,1% estão no nível $J = 15$…. À medida que a temperatura aumenta, mais moléculas são encontradas em níveis de energia superiores, a energia molecular média aumenta, e a energia interna termodinâmica e a entalpia aumentam (Fig. 5.11).

Figura 2.14

Tipos de movimentos na molécula de CO_2.

Além das energias translacional, rotacional e vibracional, uma molécula possui **energia eletrônica** ε_{el} (épsilon el). Definimos essa energia como $\varepsilon_{\text{el}} \equiv \varepsilon_{\text{eq}} - \varepsilon_{\infty}$. Nesta expressão, ε_{eq} é a energia da molécula com os núcleos em repouso (sem translação, rotação ou vibração) em posições correspondentes à geometria molecular de equilíbrio; ε_{∞} é a energia quando todos os núcleos e elétrons se encontram em repouso infinitamente separados uns dos outros, de forma que as interações elétricas entre todas as partículas carregadas desaparecem. (A grandeza ε_{∞} é dada pela teoria especial da relatividade como a soma das energias da massa em repouso $m_{\text{rep}}c^2$ para os elétrons e núcleos.) Para uma molécula estável, ε_{eq} é menor que ε_{∞}.

A energia eletrônica ε_{el} pode ser alterada por excitação de uma molécula para um nível de energia eletrônica superior. Quase todas as moléculas comuns têm uma lacuna muito grande entre o nível mais baixo de energia eletrônica e níveis eletrônicos superiores. Assim, a temperaturas abaixo de, digamos, 5000 K, praticamente todas as moléculas se encontram no nível eletrônico mais baixo e a contribuição da energia eletrônica para a energia interna permanece constante com o aumento da temperatura (contanto que não ocorram quaisquer reações químicas).

Em uma reação química, as energias eletrônicas das moléculas do produto diferem daquelas das moléculas do reagente, e uma reação química altera a energia interna termodinâmica U principalmente pela variação da energia eletrônica. Muito embora os outros tipos de energia molecular geralmente também mudem em uma reação, a energia eletrônica é a que sofre a maior alteração.

Além das energias translacional, rotacional, vibracional e eletrônica, as moléculas de gás possuem energia devido a atrações e repulsões entre elas (**forças intermoleculares**); atrações intermoleculares fazem os gases se liquefazerem. A natureza das forças intermoleculares será discutida na Seção 21.10. Aqui, simplesmente citaremos alguns resultados fundamentais para forças entre moléculas neutras.

A força entre duas moléculas depende da orientação de uma molécula em relação à outra. Por simplicidade, frequentemente se ignora esse efeito de orientação e utiliza-se uma força promediada nas diferentes orientações, de modo que ela seja uma função unicamente da distância r entre os centros das moléculas que interagem. A Fig. 21.21*a* mostra o comportamento típico da energia potencial de interação entre duas moléculas como uma função de r; a grandeza σ (sigma) é o diâmetro médio das duas moléculas. Observe que, quando a distância intermolecular é maior de $2\frac{1}{2}$ a 3 vezes o diâmetro molecular σ, a energia potencial intermolecular v é insignificante. *Forças intermoleculares geralmente são de pequeno alcance*. Quando r diminui para valores abaixo de 3σ, a energia potencial inicialmente diminui, indicando uma atração entre as moléculas e, então, rapidamente aumenta quando r chega perto de σ, indicando uma forte repulsão. Moléculas inicialmente atraem umas às outras à medida que se aproximam e então repelem umas às outras quando colidem. A magnitude das atrações intermoleculares aumenta à medida que o tamanho das moléculas aumenta, e aumenta à medida que os momentos de dipolo moleculares aumentam.

A distância média entre os centros de moléculas de um gás a 1 atm e 25°C é cerca de 35 Å (Probl. 2.55), onde o **angstrom** (Å) é

$$1\ \text{Å} \equiv 10^{-8}\ \text{cm} \equiv 10^{-10}\ \text{m} \equiv 0{,}1\ \text{nm} \qquad \textbf{(2.87)*}$$

Diâmetros típicos de moléculas razoavelmente pequenas são de 3 a 6 Å. [veja Eq. (15.26)]. A distância média entre as moléculas de gás a 1 atm e 25°C é 6 a 12 vezes o diâmetro molecular. Como forças intermoleculares são insignificantes para separações além de 3 vezes o diâmetro molecular, as forças intermoleculares em um gás a 1 atm e 25°C são bastante pequenas e contribuem muito pouco para a energia interna U. Naturalmente, a distribuição espacial de moléculas de gás não é realmente uniforme, e mesmo a 1 atm há um número significativo de moléculas que estão muito próximas; então, as forças intermoleculares contribuem ligeiramente para U. A 40 atm e 25°C, a distância média entre moléculas de gás é de apenas 10 Å, e as forças intermoleculares contribuem substancialmente para U.

Seja $U_{\text{intermol,m}}$ a contribuição das interações intermoleculares para U_{m}. $U_{\text{intermol,m}}$ difere para diferentes gases, dependendo da intensidade das forças intermoleculares. O Probl. 4.22 mostra que, para um gás, $U_{\text{intermol,m}}$ é tipicamente -1 a -10 cal/mol, a 1 atm e 25°C, e -40 a -400 cal/mol, a 40 atm e 25°C. (U_{intermol} é negativa porque as atrações intermoleculares diminuem a energia interna.) Esses números podem ser comparados com o valore a 25°C de $U_{\text{tr,m}} = \frac{3}{2}RT = 900$ cal/mol.

O fato de ser muito difícil comprimir líquidos e sólidos nos diz que, em fases condensadas, as moléculas estão muito próximas umas das outras, sendo que a distância média entre centros moleculares é apenas ligeiramente maior do que o diâmetro molecular. Nesse caso, as forças intermoleculares contribuem de maneira muito substancial para U. Em um líquido, as energias translacionais, rotacionais, e vibracionais moleculares são, em uma boa

aproximação (Seção 21.11), as mesmas que em um gás à mesma temperatura. Portanto, podemos determinar U_{intermol} em um líquido medindo ΔU quando o líquido vaporiza formando um gás a baixa pressão. Para líquidos comuns, ΔU_{m} para vaporização tipicamente encontra-se na faixa de 3 a 15 kcal/mol, indicando valores de $U_{\text{intermol,m}}$ de −3000 a −15000 cal/mol, muitíssimo maiores em magnitude do que $U_{\text{intermol,m}}$ em gases e $U_{\text{tr,m}}$ em líquidos e gases à temperatura ambiente.

A análise de U em sólidos é complicada pelo fato de existirem diversos tipos de sólidos (veja Seção 23.3). Aqui, consideramos apenas sólidos moleculares, aqueles em que as unidades estruturais são moléculas individuais, sendo que essas moléculas se mantêm unidas por forças intermoleculares. Nos sólidos, as moléculas geralmente não sofrem translação ou rotação, e as energias translacionais e rotacionais encontradas em gases e líquidos estão ausentes. As vibrações nas moléculas individuais contribuem para a energia interna. Além disso, existe a contribuição U_{intermol} de interações intermoleculares para a energia interna. Interações intermoleculares produzem um poço de energia potencial (semelhante àquele da Fig. 21.21*a*) dentro do qual cada molécula inteira, como uma unidade, sofre um movimento do tipo vibracional que envolve energia tanto cinética quanto potencial. Estimativas de $U_{\text{intermol,m}}$ a partir de calores de sublimação de sólidos em vapores indicam que, para cristais moleculares, $U_{\text{intermol,m}}$ está na mesma faixa que para líquidos.

Para um gás ou líquido, a energia interna molar é

$$U_{\text{m}} = U_{\text{tr,m}} + U_{\text{rot,m}} + U_{\text{vib,m}} + U_{\text{el,m}} + U_{\text{intermol,m}} + U_{\text{rep,m}}$$

onde $U_{\text{rep,m}}$ é a energia molar da massa em repouso dos elétrons e núcleos, e é constante. Contanto que não ocorram quaisquer reações químicas e a temperatura não seja extremamente elevada, $U_{\text{el,m}}$ é uma constante. $U_{\text{intermol,m}}$ é uma função de T e P. $U_{\text{tr,m}}$, $U_{\text{rot,m}}$ e $U_{\text{vib,m}}$ são funções de T.

Para um gás perfeito, $U_{\text{intermol,m}} = 0$. O uso de $U_{\text{tr,m}} = \frac{3}{2}RT$, $U_{\text{rep,nãolin,m}} = \frac{3}{2}RT$ e $U_{\text{rot,lin,m}} = RT$ dá

$$U_{\text{m}} = \tfrac{3}{2}RT + \tfrac{3}{2}RT\ (\text{ou } RT) \ + U_{\text{vib,m}}(T) + \text{constante gás perfeito} \qquad (2.88)$$

Para gases monoatômicos (por exemplo, He, Ne, Ar), $U_{\text{rot,m}} = 0 = U_{\text{vib,m}}$, então

$$U_{\text{m}} = \tfrac{3}{2}RT + \text{constante} \qquad \text{gás perfeito monoatômico} \qquad (2.89)$$

O uso de $C_{V,\text{m}} = (\partial U_{\text{m}}/\partial T)_V$ e $C_{P,\text{m}} - C_{V,\text{m}} = R$ dá

$$C_{V,\text{m}} = \tfrac{3}{2}R, \qquad C_{P,\text{m}} = \tfrac{5}{2}R \qquad \text{gás perfeito monoatômico} \qquad (2.90)$$

contanto que T não seja extremamente alta.

Para gases poliatômicos, a contribuição translacional para $C_{V,\text{m}}$ é $C_{V,\text{tr,m}} = \frac{3}{2}R$; a contribuição rotacional é $C_{V,\text{rot,lin,m}} = R$, $C_{V,\text{rot,nãolin,m}} = \frac{3}{2}R$ (contanto que T não seja extremamente baixa); $C_{V,\text{vib,m}}$ é uma função complicada de T − para moléculas diatômicas leves, $C_{V,\text{vib,m}}$ é desprezível à temperatura ambiente.

A Fig. 2.15 é um curva de $C_{P,\text{m}}$ a 1 atm em função de T para diversas substâncias. Observe que $C_{P,\text{m}} = \frac{5}{2}R = 5$ cal/(mol K) para o gás He entre 50 e 1000 K. Para o gás H_2O, $C_{P,\text{m}}$ começa em $4R = 8$ cal/(mol K) a 373 K e aumenta à medida que T aumenta. $C_{P,\text{m}} = 4R$ significa $C_{V,\text{m}} = 3R$. O valor $3R$ para essa molécula não linear vem de $C_{V,\text{tr,m}} + C_{V,\text{rot,m}} = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R$. O aumento para valores acima de $3R$, à medida que T aumenta, é devido à contribuição de $C_{V,\text{vib,m}}$ quando os níveis vibracionais excitados ficam populados.

O elevado valor de $C_{P,\text{m}}$ da água líquida comparado com o do vapor d'água resulta da contribuição de interações intermoleculares para U. Geralmente, C_P para um líquido é substancialmente maior do que aquele para o vapor correspondente.

A teoria das capacidades caloríficas dos sólidos será discutida na Seção 23.12. Para todos os sólidos, $C_{P,\text{m}}$ tende a zero, à medida que T tende a zero.

As capacidades caloríficas $C_{P,\text{m}} = (\partial H_{\text{m}}/\partial T)_P$ e $C_{V,\text{m}} = (\partial U_{\text{m}}/\partial T)_V$ são medidas de quanta energia deve ser fornecida a uma substância para produzir um dado aumento de temperatura. Quanto mais maneiras (interações de translação, rotação, vibração, intermoleculares) uma substância tem de absorver a energia fornecida, maior serão seus valores de $C_{P,\text{m}}$ e $C_{V,\text{m}}$.

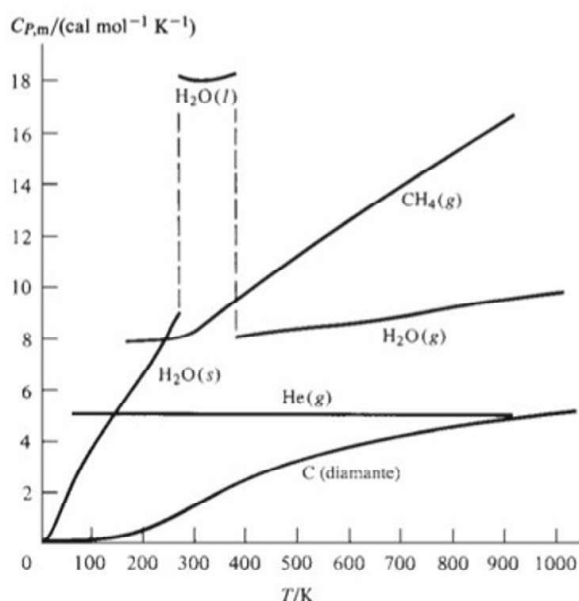



Figura 2.15

$C_{P,m}$ a 1 atm em função de T para diversas substâncias: *s*, *l* e *g* significam sólido, líquido e gás.

2.12 RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS

Tentar aprender físico-química unicamente através da leitura de um livro-texto sem resolver os problemas é quase tão efetivo quanto tentar melhorar a forma física pela leitura de um livro sobre condicionamento físico sem efetuar os exercícios físicos recomendados.

Se você não consegue ver como resolver um problema, vale a pena seguir essas etapas:

1. Listar as informações relevantes que são dadas.
2. Listar as grandezas a serem calculadas.
3. Perguntar a si mesmo quais equações, leis ou teoremas ligam o que é conhecido ao que é desconhecido.
4. Aplicar as equações relevantes para calcular o que é desconhecido a partir do que é dado.

Ainda que essas etapas sejam apenas bom senso, elas podem ser bastante úteis. O ponto é que solução de problemas é um processo ativo. Listar as informações dadas e as grandezas desconhecidas e buscar ativamente relações que as conectem coloca sua mente a trabalhar sobre o problema, ao passo que simplesmente ler e reler o problema pode não levar você a lugar algum. A listagem das informações dadas vai ajudar a *traduzir as palavras do problema em equações*. Por exemplo, a frase "processo adiabático" é traduzida em $dq = 0$ e $q = 0$; "processo isotérmico" é traduzido em $dT = 0$ e $T =$ constante.

Nas etapas 1 e 2, podem ser úteis esquemas do sistema e do processo. Ao trabalhar um problema em termodinâmica, deve-se ter claramente em mente que parte do universo é o sistema e quem é a vizinhança. A natureza do sistema deverá ser observada − seja ele um gás perfeito (para o qual muitas relações especiais são válidas), um gás não ideal, um líquido, um sólido, um sistema heterogêneo etc. Da mesma forma, fique ciente do tipo de processo envolvido − seja ele adiabático, isotérmico (T constante), isobárico (P constante), isocórico (V constante), reversível etc.

É claro, o principal obstáculo é a etapa 3. Por causa das muitas equações em físico-química, poderia parecer uma tarefa complexa encontrar a equação certa para usar em um problema. No entanto, o número de equações que são mais comprometidas com a memória é relativamente pequeno. Essas geralmente são as equações mais fundamentais e normalmente têm formas bastante simples. Por exemplo, temos diversas equações para trabalho P-V mecanicamente reversível em um sistema fechado: $dw_{rev} = -P\,dV$ dá o trabalho em um processo reversível infinitesimal; $w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$ dá o trabalho em um processo reversível finito; o trabalho em um processo a pressão constante é $-P\,\Delta V$; o trabalho em um processo reversível iso-

térmico em um gás perfeito é $w = nRT \ln (V_1/V_2)$. Dessas equações, a única que vale a pena memorizar é $dw_{rev} = -P\,dV$, já que as outras podem ser rapidamente obtidas a partir dela. Além disso, obter uma equação a partir de uma equação fundamental vai lhe lembrar das condições nas quais a equação é válida. *Não memorize equações que não estejam marcadas com asterisco*. Leitores que investiram seu tempo principalmente para obter um entendimento das ideias e equações de físico-química vão se dar melhor do que aqueles que gastaram seu tempo memorizando fórmulas.

Muitos dos erros que os estudantes cometem em termodinâmica têm origem no uso de uma equação onde ela não se aplica. Para ajudar a evitar isso, muitas das equações têm as condições de validade mencionadas próximo a elas. *Tenha certeza de que as equações que você está utilizando sejam aplicáveis ao sistema e ao processo envolvido*. Por exemplo, estudantes a quem se pediu calcular q em uma expansão isotérmica reversível de um gás perfeito às vezes escrevem "$dq = C_P\,dT$ e como $dT = 0$, temos $dq = 0$ e $q = 0$". Esta conclusão é errada. Por quê? (Veja Probl. 2.63.)

Se você está confuso a respeito de um problema, as seguintes sugestões podem ajudar. (*a*) Pergunte a si mesmo quais informações dadas você ainda não utilizou, e veja como essas informações poderiam ajudar na solução do problema. (*b*) Ao invés de trabalhar partindo de grandezas conhecidas para as desconhecidas, tente trabalhar ao contrário, indo das desconhecidas para as conhecidas. Para fazer isto, pergunte a si mesmo que grandezas você deve saber para determinar a desconhecida; então pergunte a si mesmo o que você deve saber para determinar essas grandezas etc. (*c*) Escreva a definição da grandeza desejada. Por exemplo, se quiser uma massa específica, escreva $\rho \equiv m/V$ e pergunte-se como determinar m e V. Se deseja calcular uma variação de entalpia, escreva $H \equiv U + PV$ e $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ e veja se você consegue determinar ΔU e $\Delta(PV)$. (*d*) Na análise de um processo termodinâmico, pergunte a si mesmo quais funções de estado continuam constantes e quais mudam. Então pergunte que conclusões podem ser tiradas do fato de que certas funções de estado continuam constantes. Por exemplo, se V é constante em um processo, então o trabalho P-V deve ser zero. (*e*) Pare de trabalhar em um problema e vá para outra coisa. O método de solução pode ocorrer a você quando você não está pensando intencionalmente a respeito do problema. Grande parte da atividade mental ocorre fora da consciência intencional.

Quando lidar com grandezas abstratas, frequentemente é bom considerar valores numéricos específicos. Por exemplo, suponha que desejamos a relação entre as velocidades de variação dn_A/dt e dn_B/dt para a reação química A + 2B → produtos, onde n_A e n_B são os números de mols de A e B, e t é o tempo. Normalmente, os estudantes dirão ou que $dn_A/dt = 2\,dn_B/dt$ ou que $dn_A/dt = \frac{1}{2}dn_B/dt$. (Antes de continuar a leitura, qual você acha que está correto?) Para ajudar a decidir, suponha que em um curtíssimo intervalo de tempo $dt = 10^{-3}$ s, 0,001 mol de A reage, de forma que $dn_A = -0{,}001$ mol. Para a reação A + 2B → produtos, determine o valor correspondente de dn_B e, então, determine dn_A/dt e dn_B/dt e compare-os.

Ao escrever equações, uma verificação útil é dada pelo fato de que *cada termo em uma equação deve ter as mesmas dimensões*. Assim, uma equação que contém a expressão $U + TV$ não pode ser correta, porque U tem dimensões de energia = massa × comprimento²/tempo², ao passo que TV tem dimensões de temperatura × volume = temperatura × comprimento³. Das definições das Eqs. (1.25) e (1.29) de uma derivada e de uma derivada parcial, segue que $(\partial z/\partial x)_y$ tem as mesmas dimensões que z/x. As definições dadas pelas Eqs. (1.52) e (1.59) de integrais indefinida e definida mostram que $\int f\,dx$ e $\int_a^b f\,dx$ têm as mesmas dimensões que fx.

Quando escrever equações, não misture variações finitas e infinitesimais na mesma equação. Assim, uma equação que contém a expressão $P\,dV + V\,\Delta P$ deve estar errada porque dV é uma variação infinitesimal e ΔP é uma variação finita. Se um dos termos de uma equação contém uma variação única de uma função de estado, então o outro termo que contém apenas funções de estado deve conter uma variação. Assim, uma equação não pode conter a expressão $PV + V\,\Delta P$ ou a expressão $PV + V\,dP$.

Com respeito à etapa 4, fazer os cálculos, os erros podem ser minimizados incluindo as unidades de todas as grandezas como parte do cálculo. *Tenha certeza de estar utilizando um conjunto consistente de unidades*. Não misture joules e quilojoules ou joules e calorias ou joules e cm³ atm na mesma equação. Se você está confuso sobre quais unidades usar, uma

estratégia que evita erros é expressar todas as grandezas em unidades do SI. *O uso inconsistente de unidades é um dos erros mais comuns entre estudantes de físico-química.*

Expresse sua resposta com as unidades apropriadas. *Uma resposta numérica sem unidades não tem sentido.*

Em setembro de 1999, foi perdida a espaçonave Mars Climate Orbiter dos EUA, no valor de 125 milhões de dólares. Aconteceu que os engenheiros da Lockheed Martin enviaram os dados sobre o empuxo dos propulsores da espaçonave para os cientistas no Laboratório de Propulsão a Jato (JPL) em unidades de libras-força, mas os cientistas do JPL supuseram que o empuxo estava em unidades de newtons; assim, a programação das descargas dos foguetes para corrigir a trajetória produziu um caminho errado que não atingiu a órbita (*New York Times*, 1 de outubro de 1999, p. A1). Você não tem de ser um cientista de foguetes para confundir unidades.

Em 23 de julho de 1983, o Voo 143 da Air Canadá ficou sem combustível a 28.000 pés (8.400 m) de altitude e somente na metade do caminho até seu destino. Quando o avião foi reabastecido em Ottawa, o indicador de combustível a bordo do avião não estava funcionando. O Capitão Robert Pearson sabia que o avião precisava de 22.000 kg de combustível para a viagem. O medidor do tanque de combustível dava leitura em litros, então Pearson perguntou ao mecânico a massa específica do combustível. Disseram a ele que era "1,77". Pearson supôs que isso era 1,77 kg/L, e usou esse número para calcular o volume do combustível necessário. O avião era um Boeing 767 novo e, de acordo com a conversão canadense para unidades métricas, sua carga de combustível foi medida em quilogramas, ao contrário de aviões mais antigos que utilizavam libras. O mecânico estava acostumado a lidar com cargas de combustível em libras (lb), então o número de 1,77 que ele deu era na verdade 1,77 lb/L, que significa 0,80 kg/L. Por causa desse erro de comunicação devido à omissão de unidades, Pearson solicitou um pouco menos da metade do volume de combustível de que necessitava e decolou com 22.000 libras de combustível em vez de 22.000 kg.

Embora o avião ficasse sem combustível, um gerador elétrico de emergência (turbina aérea de pinhão hidráulico) que utiliza a corrente de ar proveniente da velocidade do avião para fornecer potência ao sistema hidráulico do avião deu a Pearson algum controle da aeronave. Também, a potência das baterias de emergência manteve funcionando alguns dos indicadores do painel de instrumentos do avião. Pearson era um piloto experiente de planador e comandou o avião por 17 minutos depois de ficar sem combustível. Ele dirigiu-se a uma base da Força Aérea Canadense abandonada em Gimli. Ao se aproximar de Gimli, ele se deu conta de que estava fazendo a entrada alto demais e rápido demais para uma aterrissagem segura, então executou uma manobra usada com planadores para perder velocidade e altitude; essa manobra nunca havia sido tentada com um jato comercial, mas funcionou. Quando o avião atingiu a pista de pouso, a tripulação viu pessoas na pista – a pista abandonada estava sendo usada para corrida de carros. A tripulação utilizou um sistema de apoio para abaixar o trem de pouso; a roda do nariz estava presa e desabou na aterrissagem; o arranhar do nariz ao longo da pista, junto com a aplicação dos freios por Pearson, fez o avião parar antes que atingisse as pessoas na pista de corrida. Não houve quaisquer fatalidades e apenas pequenos ferimentos quando os passageiros evacuaram o avião.

Expresse sua resposta de acordo com o número apropriado de algarismos significativos. Use para os cálculos uma calculadora com teclas para exponenciais e logaritmos. Depois de concluir os cálculos, é uma boa ideia verificar a solução inteira. Se você for como a maioria de nós, provavelmente ficará com preguiça de fazer uma verificação completa, mas leva apenas alguns segundos para verificar se o sinal e a magnitude da resposta são significativamente razoáveis. Erros de sinal são particularmente comuns em termodinâmica, já que a maioria das grandezas pode ser positiva ou negativa.

2.13 RESUMO

O trabalho realizado sobre um sistema fechado, quando este sofre uma mudança de volume infinitesimal mecanicamente reversível, é $dw_{rev} = -P\,dV$.

A integral de linha $\int_1^2 P(T,V)\,dV$ (que é igual a $-w_{rev}$) é definida como a soma das grandezas infinitesimais $P(T, V)\,dV$ para o processo do estado 1 até o estado 2. Em geral, o valor de uma integral de linha depende do caminho do estado 1 até o estado 2.

O calor transferido para um corpo de composição constante, quando este sofre uma variação de temperatura dT a pressão constante, é $dq_P = C_P\,dT$, onde C_P é a capacidade calorífica do corpo a pressão constante.

A primeira lei da termodinâmica expressa a conservação da energia total do sistema mais vizinhanças. Para um sistema fechado em repouso na ausência de campos, a energia total é igual à energia interna U, e a variação de U em um processo é $\Delta U = q + w$, onde q e w são o calor que flui para o sistema e o trabalho realizado sobre o sistema no processo. U é uma função de estado, mas q e w não são funções de estado. A energia interna U é a energia que existe ao nível molecular e inclui as energias cinética e potencial moleculares.

A função de estado entalpia H é definida por $H \equiv U + PV$. Para um processo a pressão constante, $\Delta H = q_P$ em um sistema fechado e apenas com trabalho P-V.

As capacidades caloríficas a pressão constante e volume constante são $C_P = dq_P/dT = (\partial H/\partial T)_P$ e $C_V = dq_V/dT = (\partial U/\partial T)_V$.

Os experimentos de Joule e de Joule-Thomson medem $(\partial T/\partial V)_U$ e $(\partial T/\partial P)_H$; essas derivadas estão intimamente relacionadas a $(\partial U/\partial V)_T$ e $(\partial H/\partial P)_T$.

Um gás perfeito obedece a $PV = nRT$ e $(\partial U/\partial V)_T = 0$. As variações das propriedades termodinâmicas para um gás perfeito são facilmente calculadas para processos isotérmicos reversíveis e adiabáticos reversíveis.

Os métodos utilizados para calcular q, w, ΔU e ΔH para vários tipos de processos termodinâmicos foram resumidos na Seção 2.9.

A integral de linha $\int_{L\,1}^{2} db$ é independente do caminho do estado 1 até o estado 2, se e somente se b for uma função de estado. A integral de linha $\oint db$ é zero para todo processo cíclico se e somente se b for uma função de estado.

A interpretação molecular da energia interna em termos de energias intramolecular e intermolecular foi discutida na Seção 2.11.

Importantes tipos de cálculos tratados no presente capítulo incluem cálculos de q, w, ΔU e ΔH para

- Mudanças de fase (por exemplo, fusão).
- Aquecimento de uma substância a pressão constante.
- Aquecimento a volume constante.
- Um processo isotérmico reversível em um gás perfeito.
- Um processo adiabático reversível em um gás perfeito com C_V constante.
- Uma expansão adiabática de um gás perfeito no vácuo.
- Um processo reversível a pressão constante em um gás perfeito.
- Um processo reversível a volume constante em um gás perfeito.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Zemansky e *Dittman*, caps. 3, 4, 5; *Andrews* (1971), caps. 5, 6, 7; *de Heer*, caps. 3, 9; *Kestin*, cap. 5; *Reynolds* e *Perkins*, caps. 1, 2; *Van Wylen* e *Sonntag*, caps. 4, 5.

PROBLEMAS

Seção 2.1

2.1 Verdadeiro ou falso? (*a*) A energia cinética de um sistema de diversas partículas é igual à soma das energias cinéticas das partículas individuais. (*b*) A energia potencial de um sistema de partículas que interagem é igual à soma das energias potenciais das partículas individuais.

2.2 Dê as unidades do SI de (*a*) energia; (*b*) trabalho; (*c*) volume; (*d*) força; (*e*) velocidade; (*f*) massa.

2.3 Expresse cada uma dessas unidades como uma combinação de metros, quilogramas, e segundos: (*a*) joule; (*b*) pascal; (*c*) litro; (*d*) newton; (*e*) watt.

2.4 Uma maçã de massa igual a 155 g cai de uma árvore e é apanhada por um garotinho. Se a maçã cair de uma altura de 10,0 m, determine (*a*) o trabalho realizado sobre a maçã pelo campo gravitacional da Terra; (*b*) a energia cinética da maçã logo antes de ser apanhada; (*c*) a velocidade da maçã logo antes de ser apanhada.

2.5 Uma maçã de massa igual a 102 g é moída para fazer purê de maçã (sem qualquer adição de açúcar) e espalhada uniformemente sobre uma área de 1,00 m^2, na superfície terrestre. Qual é a pressão exercida pelo purê de maçã?

2.6 No obsoleto sistema cgs de unidades mecânicas, o comprimento é expresso em centímetros, a massa, em gramas e o tempo em segundos. A unidade cgs de força é o dina e a unidade cgs de energia é o erg. Determine a relação entre dinas e newtons. Determine a relação entre ergs e joules.

Seção 2.2

2.7 Verdadeiro ou falso? (*a*) O trabalho *P-V* em um processo mecanicamente reversível em um sistema fechado é sempre igual a $-P\,\Delta V$. (*b*) O símbolo *w* no presente livro significa trabalho realizado pela vizinhança sobre o sistema. (*c*) O trabalho *P-V* infinitesimal em um processo mecanicamente reversível em um sistema fechado é sempre igual a $-P\,dV$. (*d*) O valor do trabalho *w* em um processo reversível em um sistema fechado pode ser determinado se soubermos o estado inicial e o estado final do sistema. (*e*) O valor da integral $\int_1^2 P\,dV$ é fixo uma vez conhecidos os estados inicial e final 1 e 2 e a equação de estado $P = P(T, V)$. (*f*) A equação $w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$ aplica-se unicamente a processos a pressão constante. (*g*) $\int_1^2 P\,dV = \int_1^2 nR\,dT$ para todo processo reversível em um gás ideal.

2.8 Se $P_1 = 175$ torr, $V_1 = 2{,}00$ L, $P_2 = 122$ torr, $V_2 = 5{,}00$ L, determine w_{rev} para o processo (*b*) da Fig. 2.3 através de (*a*) determinação da área sob a curva; (*b*) utilização de $w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$.

2.9 Um gás não ideal é aquecido lentamente e expande-se reversivelmente a uma pressão constante de 275 torr de um volume de 385 cm^3 para 875 cm^3. Determine *w* em joules.

2.10 Utilizando os valores P_1, V_1, P_2 e V_2 do Exemplo 2.2, determine *w* para um processo reversível que vai do estado 1 para o estado 2 na Fig. 2.3 através de uma linha reta (*a*) calculando a área sob a curva; (*b*) usando $w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$. [*Sugestão*: A equação da reta que passa pelos pontos x_1, y_1 e x_2, y_2 é $(y - y_1)/(x - x_1) = (y_2 - y_1)/(x_2 - x_1)$.]

2.11 Afirmou-se na Seção 2.2 que, para uma dada mudança de estado, w_{rev} pode ter qualquer valor positivo ou negativo. Considere uma mudança de estado para a qual $P_2 = P_1$ e $V_2 > V_1$. Para essa mudança de estado, utilize um diagrama *P-V* para (*a*) esquematizar um processo com $w_{rev} < 0$; (*b*) esquematizar um processo com $w_{rev} > 0$. Lembre-se de que nem *P* nem *V* podem ser negativos.

Seção 2.3

2.12 Calores específicos podem ser medidos em um *calorímetro de queda*; aqui, uma amostra aquecida é vertida dentro do calorímetro e é medida a temperatura final. Quando 45,0 g de um certo metal a 70,0°C são adicionados a 24,0 g de água (com $c_P = 1{,}00$ cal/g-°C) a 10,0°C em um recipiente isolado, a temperatura final é 20,0°C. (*a*) Determine a capacidade calorífica específica do metal. (*b*) Que quantidade de calor fluiu do metal para a água? *Nota*: Em (*a*), estamos determinando o c_P médio na faixa de temperatura do experimento. Para determinar c_P como uma função de *T*, repete-se o experimento muitas vezes, usando diferentes temperaturas iniciais para o metal.

Seção 2.4

2.13 Verdadeiro ou falso? (*a*) Para todo processo, $\Delta E_{sis} = -\Delta E_{viz}$. (*b*) Para todo processo cíclico, o estado final do sistema é o mesmo que o estado inicial. (*c*) Para todo processo cíclico, o estado final da vizinhança é o mesmo que o estado inicial da vizinhança. (*d*) Para um sistema fechado em repouso sem quaisquer campos presentes, a soma $q + w$ tem o mesmo valor para todo processo que vai de um dado estado 1 até um dado estado 2. (*e*) Se os sistemas A e B, consistem, cada qual, em água líquida pura a 1 bar de pressão, e se $T_A > T_B$, então, a energia interna do sistema A deve ser maior que a do B.

2.14 Para qual desses sistemas a energia do sistema é conservada em qualquer processo: (*a*) um sistema fechado; (*b*) um sistema aberto; (*c*) um sistema isolado; (*d*) um sistema encerrado entre paredes adiabáticas?

2.15 Uma caloria de alimento = 10^3 cal = 1 kcal. Um adulto típico ingere 2200 kcal/dia. (*a*) Mostre que um adulto consome energia com quase a mesma velocidade que uma lâmpada de 100 W. (*b*) Calcule o consumo de energia metabólica anual total das 7×10^9 pessoas na Terra e compare-o com a energia 5×10^{20} J por ano consumida pela economia mundial. (Desconsidere o fato de que crianças consomem menos energia metabólica do que adultos.)

2.16 Um mol de vapor d'água inicialmente a 200°C e 1 bar sofre um processo cíclico para o qual $w = 338$ J. Determine *q* para este processo.

2.17 William Thomson fala do encontro com Joule em 1847 em Mont Blanc; Joule estava com sua noiva e um longo termômetro com o qual ele iria "fazer um experimento de elevação da temperatura em quedas d'água". A Queda da Ferradura nas Cataratas do Niágara tem 167 pés (49 metros) de altura e tem um fluxo de $2{,}55 \times 10^6$ L/s nos dias de verão. (*a*) Calcule a diferença de temperatura máxima possível entre a água no topo e no fundo da queda. (O aumento máximo possível ocorre se não é transferida qualquer energia para partes das vizinhanças como as rochas na base da queda.) (*b*) Calcule o aumento máximo possível de energia interna dos $2{,}55 \times 10^6$ L que caem a cada segundo. (Antes de chegar à queda, mais da metade da água do Rio Niágara é desviado para um canal ou túneis subterrâneos para uso em usinas hidrelétricas que ficam além das cataratas. Essas usinas geram $4{,}4 \times 10^9$ W. Uma sobretensão de energia em uma dessas usinas levou ao grande apagão de 9 de novembro de 1965, que deixou 30 milhões de pessoas no nordeste dos Estados Unidos e Ontário, Canadá, sem energia durante muitas horas.)

2.18 Imagine um sistema isolado dividido em duas partes, 1 e 2, por uma parede rígida, impermeável e termicamente condutora. Considere que o calor q_1 flui para dentro da parte 1. Use a primeira lei para mostrar que o fluxo de calor para a parte 2 deve ser $q_2 = -q_1$.

2.19 Às vezes vê-se a notação Δq e Δw para o fluxo de calor para um sistema e o trabalho realizado durante um processo. Explique por que essa notação é enganosa.

2.20 Explique como a água líquida pode ir de 25°C e 1 atm para 30°C e 1 atm em um processo para o qual $q < 0$.

2.21 A energia potencial armazenada em uma mola é $\frac{1}{2}kx^2$, onde *k* é a constante de força da mola e *x* é a distância a qual a mola é estirada a partir do equilíbrio. Suponha que uma mola com constante de força 125 N/m seja estirada por 10,0 cm, colocada em 112 g de água em um recipiente adiabático e liberada. A massa da mola é igual a 20 g e sua capacidade calorífica específica é 0,30 cal/(g °C). A temperatura inicial da água e da mola é 18,000°C. A capacidade calorífica específica da água é 1,00 cal/(g °C). Determine a temperatura final da água.

2.22 Considere um sistema encerrado em um recipiente vertical equipado com um pistão sem atrito. O pistão é uma chapa de massa

desprezível, à qual é colada uma massa m cuja área transversal é a mesma que a da chapa. Acima do pistão fica um vácuo. (*a*) Use energia de conservação na forma $dE_{sis} + dE_{viz} = 0$ para demonstrar que, para uma mudança de volume adiabática $dE_{sis} = -mg\,dh - dK_{pist}$, onde dh é a variação infinitesimal da altura do pistão, g é a aceleração gravitacional, e dK_{pist} é a variação infinitesimal de energia cinética da massa m. (*b*) Mostre que a equação na parte (*a*) dá $dw_{irrev} = -P_{ext}\,dV - dK_{pist}$ para o trabalho irreversível realizado sobre o sistema, onde P_{ext} é a pressão exercida pela massa m sobre a chapa do pistão.

2.23 Suponha que o sistema do Probl. 2.22 esteja inicialmente em equilíbrio com $P = 1{,}000$ bar e $V = 2{,}00$ dm³. A massa externa m é instantaneamente reduzida em 50% e mantida fixa a partir daí, de modo que P_{ext} permaneça a 0,500 bar durante a expansão. Após sofrer oscilações, o pistão finalmente chega ao repouso. O volume final do sistema é 6,00 dm³. Calcule w_{irrev}.

Seção 2.5

2.24 Verdadeiro ou falso? (*a*) As grandezas H, U, PV, ΔH e $P\,\Delta V$ têm todas as mesmas dimensões. (*b*) ΔH é definido somente para um processo a pressão constante. (*c*) Para um processo a volume constante em um sistema fechado, $\Delta H = \Delta U$.

2.25 Quais dos seguintes termos têm as dimensões de energia: força, trabalho, massa, calor, pressão, pressão vezes volume, entalpia, mudança da entalpia, energia interna, força vezes comprimento?

2.26 A função de estado H costumava ser chamada de "conteúdo de calor". (*a*) Explique a origem desse nome. (*b*) Por que esse nome é enganoso?

2.27 Demonstramos que $\Delta H = q$ para um processo a pressão constante. Considere um processo em que P não seja constante durante todo o processo, mas para o qual as pressões final e inicial sejam iguais. ΔH precisa ser igual a q neste caso? (*Sugestão*: Uma maneira de responder isso é considerar um processo cíclico.)

2.28 Um sistema é cercado por paredes adiabáticas. O sistema consiste em duas partes, 1 e 2. Cada parte é fechada, mantida a P constante, e capaz apenas de trabalho P-V. Aplique $\Delta H = q_P$ ao sistema inteiro e a cada parte para mostrar que $q_1 + q_2 = 0$ para o fluxo de calor entre as partes.

Seção 2.6

2.29 Verdadeiro ou falso? (*a*) C_P é uma função de estado. (*b*) C_P é uma propriedade extensiva.

2.30 (*a*) Para o $CH_4(g)$ a 2000 K e 1 bar, $C_{P,m} = 94{,}4$ J mol⁻¹ K⁻¹. Determine o C_P de 586 g de $CH_4(g)$ a 2000 K e 1 bar. (*b*) Para o C(diamante), $C_{P,m} = 6{,}115$ J mol⁻¹ K⁻¹ a 25°C e 1 bar. Para um diamante de 10,0 quilates, determine c_P e C_P. Um quilate = 200 mg.

2.31 Para a $H_2O(l)$ a 100°C e 1 atm encontra-se o seguinte dado: $\rho = 0{,}958$ g/cm³. Determine o volume específico da $H_2O(l)$ a 100°C e 1 atm.

Seção 2.7

2.32 (*a*) Que função de estado deve permanecer constante no experimento de Joule? (*b*) Que função de estado deve permanecer constante no experimento de Joule-Thomson?

2.33 Para o ar a temperaturas próximas dos 25°C e pressões na faixa de 0 a 50 bar, os valores de μ_{JT} estão todos razoavelmente próximos de 0,2°C/bar. Estime a temperatura final do gás, se 58 g de ar a 25°C e 50 bar sofrem um processo de estrangulamento Joule-Thomson no qual a pressão final é de 1 bar.

2.34 Rossini e Frandsen determinaram que, para o ar a 28°C e pressões na faixa de 1 a 40 atm, $(\partial U_m/\partial P)_T = -6{,}08$ J mol⁻¹ atm⁻¹. Calcule $(\partial U_m/\partial V_m)_T$ para o ar a (*a*) 28°C e 1,00 atm; (*b*) 28°C e 2,00 atm. [*Sugestão*: Use (1.35).]

2.35 (*a*) Obtenha a Eq. (2.65). (*b*) Demonstre que

$$\mu_{JT} = -(V/C_P)(\kappa C_V \mu_J - \kappa P + 1)$$

onde k é definido por (1.44). [*Sugestão*: Comece tomando $(\partial/P\partial)_T$ de $H = U + PV$.]

2.36 μ_J é uma propriedade intensiva? μ_J é uma propriedade extensiva?

Seção 2.8

2.37 Para uma quantidade fixa de um gás perfeito, quais dessas afirmações devem ser verdadeiras? (*a*) U e H dependem cada uma somente de T. (*b*) C_P é uma constante. (*c*) $P\,dV = nR\,dT$ para todo processo infinitesimal. (*d*) $C_{P,m} - C_{V,m} = R$. (*e*) $dU = C_V\,dT$ para um processo reversível.

2.38 (*a*) Calcule q, w, ΔU e ΔH para a expansão isotérmica reversível a 300 K de 2,00 mol de um gás perfeito de 500 cm³ para 1500 cm³. (*b*) Quais seriam ΔU e w, se a expansão ligasse os mesmos estados inicial e final como em (*a*), mas fosse realizada com o gás perfeito expandindo-se para o vácuo?

2.39 Um mol de gás He com $C_{V,m} = 3R/2$ essencialmente independente da temperatura expande-se reversivelmente de 24,6 L e 300 K para 49,2 L. Calcule a pressão e temperatura final se a expansão for (*a*) isotérmica; (*b*) adiabática. (*c*) Esquematize esses dois processos em um diagrama P-V.

2.40 Para o $N_2(g)$, $C_{P,m}$ é quase constante e igual a $3{,}5R = 29{,}1$ J/(mol K) para temperaturas na faixa de 100 a 400 K e pressões baixas ou moderadas. (*a*) Calcule q, w, ΔU e ΔH para a compressão adiabática reversível de 1,12 g de $N_2(g)$ de 400 torr e 1000 cm³ para um volume final de 250 cm³. Suponha comportamento de gás perfeito. (*b*) Suponha que desejamos resfriar uma amostra de $N_2(g)$ a T e P ambientes (25°C e 101 kPa) até 100 K utilizando uma expansão adiabática reversível. Qual deverá ser a pressão final?

2.41 Determine q, w, ΔU e ΔH, se 2,00 g de He(g) com $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ essencialmente independentes da temperatura sofrem (*a*) uma expansão reversível a pressão constante de 20,0 dm³ para 40,0 dm³ a 0,800 bar; (*b*) um aquecimento reversível com P indo de 0,600 bar para 0,900 bar, enquanto V permanece fixo em 15,0 dm³.

Seção 2.9

2.42 Verdadeiro ou falso? (*a*) Um processo termodinâmico é definido pelo estado final e o estado inicial. (*b*) $\Delta T = 0$ para todo processo isotérmico. (*c*) Todo processo que tem $\Delta T = 0$ é um processo isotérmico. (*d*) $\Delta U = 0$ para uma mudança de fase reversível a T e P constantes. (*e*) q deve ser zero para um processo isotérmico. (*f*) ΔT deve ser zero para um processo adiabático.

2.43 Para cada uma das propriedades vistas a seguir, indique se ela é uma propriedade de um sistema termodinâmico ou se refere a um processo não infinitesimal: (*a*) q; (*b*) U; (*c*) ΔH; (*d*) w; (*e*) C_V; (*f*) μ_{JT}; (*g*) H.

2.44 Dê o valor de C_{pr} [Eq. (2.50)] para (*a*) a fusão do gelo a 0°C e 1 atm; (*b*) o congelamento da água a 0°C e 1 atm; (*c*) a expansão isotérmica reversível de um gás perfeito; (*d*) a expansão adiabática reversível de um gás perfeito.

2.45 (*Este problema é especialmente instrutivo.*) Para cada um dos seguintes processos deduza se cada uma das grandezas q, w, ΔU e ΔH é positiva, zero, ou negativa. (*a*) Fusão reversível do benzeno sólido a 1 atm e no ponto de fusão normal. (*b*) Fusão reversível do gelo a 1 atm a 0°C. (*c*) Expansão adiabática reversível de um gás perfeito. (*d*) Expansão isotérmica reversível de um gás perfeito. (*e*) Expansão adiabática de um gás perfeito para um vácuo (experimento de Joule). (*f*) processo Joule-Thomson em um gás perfeito. (*g*) Aquecimento reversível de um gás perfeito a P constante. (*h*) Resfriamento reversível de um gás perfeito a V constante.

2.46 Para cada processo visto a seguir, indique se q, w e ΔU é positivo, zero ou negativo. (*a*) Combustão do benzeno em um recipiente selado com paredes adiabáticas rígidas. (*b*) Combustão do benzeno em um recipiente selado que está imerso em um banho-maria a 25°C e tem paredes rígidas termicamente condutoras. (*c*) Expansão adiabática de um gás não ideal para um vácuo.

2.47 Um mol de água líquida a 30°C é comprimido adiabaticamente, com P aumentando de 1,00 para 10,00 atm. Como os líquidos e sólidos são bastante incompressíveis, é uma aproximação razoavelmente boa considerar V como constante para esse processo. Com esta aproximação, calcule q, ΔU e ΔH para esse processo.

2.48 A capacidade calorífica molar a pressão constante do oxigênio para temperaturas na faixa de 300 a 400 K e para pressões baixas ou moderadas pode ser aproximada como $C_{P,m} = a + bT$, onde $a = 6{,}15$ cal mol^{-1} K^{-1} e $b = 0{,}00310$ cal mol^{-1} K^{-2}. (*a*) Calcule q, w, ΔU e ΔH quando 2,00 mol de O_2 são reversivelmente aquecidos de 27°C para 127°C com P mantida constante a 1,00 atm. Suponha comportamento de gás perfeito. (*b*) Calcule q, w, ΔU e ΔH quando 2,00 mol de O_2 inicialmente a 1,00 atm são reversivelmente aquecidos de 27°C até 127°C com V mantido constante.

2.49 Para este problema use 333,6 J/g e 2256,7 J/g como os calores latentes de fusão e vaporização da água nos pontos de fusão e ebulição normais, $c_P = 4{,}19$ J g^{-1} K^{-1} para água líquida, $\rho = 0{,}917$ g/cm^3 para o gelo a 0°C e 1 atm, $\rho = 1{,}000$ g/cm^3 e 0,958 g/cm^3 para água a 1 atm e 0°C e 100°C, respectivamente. (Para água líquida, c_P varia ligeiramente com T. O valor dado é uma média na faixa de 0°C a 100°C; veja Fig. 2.15.) Calcule q, w, ΔU e ΔH para (*a*) a fusão de 1 mol de gelo a 0°C e 1 atm; (*b*) o aquecimento reversível a pressão constante de 1 mol de água líquida de 0°C para 100°C a 1 atm; (*c*) a vaporização de 1 mol de água a 100°C e 1 atm.

2.50 Calcule ΔU e ΔH para cada uma das seguintes mudanças de estado de 2,50 mol de um gás perfeito monoatômico com $C_{V,m} = 1{,}5R$ para todas as temperaturas: (*a*) (1,50 atm, 400 K) → (3,00 atm, 600 K); (*b*) (2,50 atm, 20,0 L) → (2,00 atm, 30,0 L); (*c*) (28,5 L, 400 K) → (42,0 L, 400 K).

2.51 q e w podem ser calculados para os processos do Probl. 2.50? Se a resposta for sim, calcule-os para cada processo.

2.52 Para um certo gás perfeito, $C_{V,m} = 2{,}5R$ para todas as temperaturas. Calcule q, w, ΔU e ΔH quando 2,00 mol desse gás são submetidos a cada um dos seguintes processos: (*a*) uma expansão isobárica reversível de (1,00 atm, 20,0 dm^3) para (1,00 atm, 40,0 dm^3); (*b*) uma mudança de estado isocórica reversível de (1,00 atm, 40,0 dm^3) para (0,500 atm, 40,0 dm^3); (*c*) uma compressão isotérmica reversível de (0,500 atm, 40,0 dm^3) para (1,00 atm, 20,0 dm^3). Esquematize esses processos no mesmo diagrama P-V e calcule q, w, ΔU e ΔH para um ciclo que consiste nas etapas (*a*), (*b*) e (*c*).

Seção 2.11

2.53 Classifique cada uma das seguintes energias como energia cinética, energia potencial, ou ambas: (*a*) energia translacional; (*b*) energia rotacional; (*c*) energia vibracional; (*d*) energia eletrônica.

2.54 Explique por que $C_{P,m}$ do gás He a 10 K e 1 atm é maior que $\frac{5}{2}R$.

2.55 (*a*) Calcule o volume de 1 mol de gás ideal a 25°C e 1 atm. Considere que o gás esteja em um recipiente cúbico. Se as moléculas do gás estão distribuídas uniformemente no espaço com espaçamento igual entre moléculas adjacentes (é claro, isto na realidade não é assim), o volume de gás pode ser dividido no número de Avogadro de cubos imaginários de dimensões iguais, cada um contendo uma molécula em seu centro. Calcule o comprimento da aresta de cada cubo. (*b*) Qual é a distância entre os centros das moléculas do gás uniformemente distribuídos a 25°C e 1 atm? (*c*) Responda a (*b*) para um gás a 25°C e 40 atm.

2.56 Estime $C_{V,m}$ e $C_{P,m}$ a 300 K e 1 atm para (*a*) Ne(*g*); (*b*) CO(*g*).

2.57 Use a Fig. 2.15 para decidir se $U_{intermol}$ da água líquida aumenta ou diminui com o aumento de T.

Aspectos Gerais

2.58 (*a*) Use os dados de Rumford apresentados na Seção 2.4 para estimar a relação entre a "antiga" caloria (conforme definida na Seção 2.3) e o joule. Use 1 cavalo-vapor = 746 W. (*b*) O mesmo que (*a*) usando os dados de Joule apresentados na Seção 2.4.

2.59 Os estudantes frequentemente cometem erros de algarismos significativos ao considerar recíprocos, ao considerar logs e antilogs, e ao considerar a diferença de números quase iguais. (*a*) Para uma temperatura de 1,8°C, calcule T^{-1} (onde T é a temperatura absoluta) com o número apropriado de algarismos significativos. (*b*) Determine os logs decimais dos seguintes números: 4,83 e 4,84; 4,83 × 10^{20} e 4,84 × 10^{20}. A partir dos resultados, formule uma regra relativa ao número apropriado de algarismos significativos no log de um número conhecido com n algarismos significativos. (*c*) Calcule $(210{,}6\text{ K})^{-1} - (211{,}5\text{ K})^{-1}$ com o número apropriado de algarismos significativos.

2.60 (*a*) Um gás que obedece à equação de estado de van der Waals (1.39) sofre uma mudança de volume isotérmica reversível de V_1 para V_2. Obtenha a expressão para o trabalho w. Verifique se seu resultado se reduz a (2.74) para $a = 0 = b$. (*b*) Utilize o resultado de (*a*) para determinar w para 0,500 mol de N_2 que se expande reversivelmente de 0,400 L para 0,800 L a 300 K. Veja a Seção 8.4 para os valores de a e b do N_2. Compare o resultado com aquele encontrado supondo o N_2 como um gás perfeito.

2.61 (*a*) Se a temperatura de um sistema diminui em 8,0°C, qual é ΔT em kelvins? (*b*) Um certo sistema tem $C_P = 5{,}00$ J/°C. Qual é seu C_P em joules por kelvin?

2.62 Explique por que a lei de Boyle PV = constante para um gás ideal não contradiz a equação PV^γ = constante para um processo adiabático reversível em um gás perfeito com C_V constante.

2.63 Indique o erro no raciocínio da Seção 2.12 que deu $q = 0$ para um processo isotérmico reversível em um gás perfeito.

2.64 Um gás perfeito com $C_{V,m} = 3R$ independente de T expande-se adiabaticamente em um vácuo dobrando o seu volume. Duas alunas apresentam as seguintes análises conflitantes. Genevieve utiliza a Eq. (2.76) para escrever $T_2/T_1 = (V_1/2V_1)^{R/3R}$ e $T_2 = T_1/2^{1/3}$. Wendy escreve $\Delta U = q + w = 0 + 0 = 0$ e $\Delta U = C_V \Delta T$, de modo que $\Delta T = 0$ e $T_2 = T_1$. Qual aluna está correta? Que erro a outra aluna cometeu?

2.65 Um gás perfeito sofre um processo de expansão a pressão constante. Sua energia interna aumenta ou diminui? Justifique sua resposta.

2.66 Classifique cada uma das seguintes propriedades como intensiva ou extensiva e dê as unidades do SI de cada uma: (*a*) massa específica; (*b*) U; (*c*) H_m; (*d*) C_P; (*e*) c_P; (*f*) $C_{P,m}$; (*g*) P; (*h*) massa molar; (*i*) T.

2.67 Na tentativa de lembrar-se de uma certa fórmula, um estudante apresenta $C_P - C_V = TV\alpha^m/\kappa^n$, onde m e n são certos números inteiros, cujos valores o estudante se esqueceu, e onde os símbolos restantes têm seus significados normais. Use uma análise dimensional para determinar m e n.

2.68 Como as capacidades caloríficas por unidade de volume de gases são pequenas, a medição exata de C_P ou C_V para gases não é fácil. A medição exata da razão γ da capacidade calorífica de um gás (por exemplo, pela medição da velocidade do som no gás) é fácil. Para o CCl_4 gasoso a 0,1 bar e 20°C, o experimento dá $\gamma = 1{,}13$. Determine $C_{P,m}$ e $C_{V,m}$ para o $CCl_4(g)$ a 20°C e 1 bar.

2.69 Dê as unidades do SI de cada uma das seguintes propriedades e indique se cada uma é extensiva ou intensiva. (*a*) $(\partial V/\partial T)_P$; (*b*) $V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$; (*c*) $(\partial V_m/\partial P)_T$; (*d*) $(\partial U/\partial V)_T$; (*e*) $(\partial^2 V/\partial T^2)_P$.

2.70 Indique se cada uma das grandezas é ou não infinitesimalmente pequena. (*a*) ΔV; (*b*) dw_{rev}; (*c*) $(\partial H/\partial T)_P$; (*d*) $V\,dP$.

2.71 Verdadeiro ou falso? (*a*) ΔH é uma função de estado. (*b*) C_V é independente de T para todo gás perfeito. (*c*) $\Delta U = q + w$ para todo sistema termodinâmico em repouso na ausência de campos externos. (*d*) Um processo em que a temperatura final é igual à temperatura inicial tem que ser um processo isotérmico. (*e*) Para um sistema fechado em repouso na ausência de campos externos, $U = q + w$. (*f*) U permanece constante em todo processo isotérmico em um sistema fechado. (*g*) $q = 0$ para todo processo cíclico. (*h*) $\Delta U = 0$ para todo processo cíclico. (*i*) $\Delta T = 0$ para todo processo adiabático em um sistema fechado. (*j*) Um processo termodinâmico é especificado indicando-se o estado inicial e o estado final do sistema. (*k*) Se um sistema fechado em repouso na ausência de campos externos sofre um processo adiabático que tem $w = 0$, então, a temperatura do sistema deve permanecer constante. (*l*) O trabalho *P-V* geralmente é insignificante para sólidos e líquidos. (*m*) Se nem calor nem matéria podem entrar ou sair de um sistema, este sistema tem que ser isolado. (*n*) Para um sistema fechado com trabalho somente *P-V*, um processo a pressão constante que tem $q > 0$ deve ter $\Delta T > 0$. (*o*) $\int_1^2 (1/V)\,dV = \ln(V_2 - V_1)$. (*p*) O valor de ΔU é independente do caminho (processo) utilizado para ir do estado 1 para o estado 2. (*q*) Para qualquer processo, $\Delta T = \Delta t$, onde T e t são as temperaturas em Kelvin e Celsius. (*r*) Se $q = 0$ para um processo, então o processo deve ser isotérmico. (*s*) Para um processo reversível, P deve ser constante. (*t*) $\int_{T_1}^{T_2} (1/T)\,dT = (\ln T_2)/(\ln T_1)$. (*u*) Se a temperatura final é igual à temperatura inicial, o processo tem que ser um processo isotérmico. (*v*) $\int_{T_1}^{T_2} T\,dT = \frac{1}{2}(T_2 - T_1)^2$.

CAPÍTULO

3

A Segunda Lei da Termodinâmica

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

Uma aplicação importante da termodinâmica à química é fornecer informações acerca do equilíbrio em sistemas químicos. Se misturarmos os gases nitrogênio e hidrogênio com um catalisador, uma parte de cada gás reage formando amônia. A primeira lei nos assegura que a energia total do sistema mais as vizinhanças permanecem constantes durante a reação, mas a primeira lei não pode dizer quais serão as concentrações finais no equilíbrio. Veremos que a segunda lei nos dá essa informação. Ela leva à existência da função de estado entropia S, que possui a propriedade de, para um sistema isolado, a posição de equilíbrio corresponder à entropia máxima. A segunda lei da termodinâmica é estabelecida na Seção 3.1. A dedução da existência da função de estado S a partir da segunda lei é apresentada nas Seções 3.2 e 3.3. O restante do presente capítulo mostra como calcular variações de entropia nos processos (Seção 3.4), demonstra a relação entre entropia e equilíbrio (Seção 3.5), define a escala termodinâmica de temperatura (Seção 3.6) e discute a interpretação molecular da entropia em termos de probabilidade e da dispersão de energia (Seção 3.7). Os detalhes da dedução da função de estado S nas Seções 3.1, 3.2 e 3.3 não são importantes. O importante são os resultados finais, Eqs. (3.20) e (3.21), e o uso dessas equações para calcular as variações de entropia nos processos.

A energia é uma propriedade tanto molecular quanto macroscópica, e tem um papel fundamental na química quântica e na termodinâmica. A entropia é uma propriedade macroscópica, mas não é uma propriedade molecular. Uma molécula isolada não tem entropia. A entropia só pode ser atribuída a uma coleção de um grande número de moléculas. Ela é uma propriedade menos intuitivamente óbvia do que a energia. O conceito de entropia vem sendo aplicado, e talvez mal aplicado, em muitos campos fora das ciências físicas, conforme comprovam livros com títulos tais como *Entropia e Arte*, *Teoria da Entropia Social*, *Entropia em Modelagem Urbana e Regional*, e *Economia, Entropia e Meio Ambiente*.

3.1 A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

Em 1824, um engenheiro francês chamado Sadi Carnot publicou um estudo sobre a eficiência teórica das máquinas a vapor. Esse livro (*Reflections on the Motive Power of Fire*) destacava que para uma máquina térmica produzir trabalho mecânico contínuo, ela tem de trocar calor com dois corpos a temperaturas diferentes, absorvendo calor do corpo quente e liberando calor para o corpo frio. Sem um corpo frio para o descarte de calor, a máquina não consegue funcionar continuamente. Essa é a ideia essencial de uma das formas da segunda lei da termodinâmica. O trabalho de Carnot teve pouca influência à época de sua publicação. Ele trabalhou na época em que a teoria calórica do calor dominava, e seu livro fez uso dessa teoria, estabelecendo incorretamente que o calor liberado para o corpo frio se igualava ao calor absorvido do corpo quente. Quando o livro de Carnot foi redescoberto, nos anos 1840, causou confusão por um período, já que o trabalho de Joule tinha derrubado a teoria calórica. Finalmente, por volta de 1850, Rudolph Clausius e William Thomson (Lorde Kelvin) corrigiram o trabalho de Carnot para se ajustar à primeira lei da termodinâmica.

Carnot morreu de cólera em 1832, aos 36 anos. Suas notas não publicadas mostravam que ele acreditava que a teoria calórica era falsa e planejou experimentos para demonstrar isso. Esses planos de experimentos incluíam a agitação vigorosa de líquidos e medição da "força motriz consumida e do calor produzido". As notas de Carnot diziam que: "O calor é simplesmente força motriz, ou

melhor, movimento, que havia mudado sua forma.... A força [motriz] é, em quantidade, invariável na natureza; ela... nunca é produzida ou destruída...."

Existem várias maneiras equivalentes de se enunciar a segunda lei. Vamos utilizar o seguinte **enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei da termodinâmica**, originalmente devido a William Thomson e posteriormente reformulado por Planck:

É impossível para um sistema sofrer um processo cíclico cujos únicos efeitos sejam o fluxo de calor que entra no sistema vindo de um reservatório de calor e a produção de uma quantidade equivalente de trabalho pelo sistema sobre as vizinhanças.

Por *reservatório de calor* ou *banho térmico* queremos dizer um corpo que se encontra em equilíbrio interno a uma temperatura constante e que é grande o suficiente para que o fluxo de calor entre ele e o sistema não provoque qualquer mudança significativa na temperatura do reservatório.

A segunda lei diz que é impossível construir uma máquina cíclica que converta calor em trabalho com 100% de eficiência (Fig. 3.1). Observe que a existência de tal máquina não violaria a primeira lei, pois a energia é conservada na operação da máquina.

Como a primeira lei, a segunda lei é uma generalização da experiência. Há três tipos de evidência para a segunda lei. Primeiro é o fracasso de alguém construir uma máquina como a mostrada na Fig. 3.1. Se existisse uma máquina dessas, ela poderia utilizar a atmosfera como um reservatório de calor, retirando energia continuamente da atmosfera e convertendo-a completamente em trabalho útil. Seria bom ter uma máquina assim, mas ninguém foi capaz de construir uma. Segundo, e mais convincente, é o fato de a segunda lei levar a muitas conclusões a respeito do equilíbrio em sistemas químicos, e essas conclusões vêm sendo constatadas. Por exemplo, vamos ver que a segunda lei mostra que a pressão de vapor de uma substância pura varia com a temperatura de acordo com $dP/dT = \Delta H/(T\,\Delta V)$, onde ΔH e ΔV são o calor de vaporização e a variação de volume na vaporização, e essa equação foi verificada experimentalmente. Em terceiro lugar, a mecânica estatística mostra que a segunda lei surge como uma consequência de certas suposições em nível molecular.

A primeira lei nos diz que o trabalho não pode ser produzido por uma máquina cíclica sem uma quantidade equivalente de entrada de energia. A segunda lei nos diz que é impossível ter uma máquina cíclica que converta a energia molecular aleatória do fluxo de calor no movimento ordenado de trabalho mecânico. Como algum espirituoso colocou: A primeira lei diz que você não consegue vencer; a segunda lei diz que você não consegue empatar.

Observe que a segunda lei não proíbe a completa conversão de calor em trabalho em um processo *não cíclico*. Assim, se aquecemos reversível e isotermicamente um gás perfeito, o gás se expande e, como $\Delta U = 0$, o trabalho realizado pelo gás é igual ao calor fornecido [Eq. (2.74)]. Essa expansão, no entanto, não pode se transformar no fundamento de uma máquina operando continuamente. Eventualmente, o pistão cairá para fora do cilindro. Uma máquina operando continuamente tem de usar um processo cíclico.

Um enunciado alternativo da segunda lei é o *enunciado de Clausius*:

É impossível para um sistema sofrer um processo cíclico cujos únicos efeitos sejam o fluxo de calor para o sistema vindo de um reservatório frio e o fluxo de igual quantidade de calor que deixa o sistema para um reservatório quente.

A prova da equivalência das afirmativas de Clausius e de Kelvin-Planck é apresentada em *Kestin*, Seção 9.3.

3.2 MÁQUINAS TÉRMICAS

Vamos usar a segunda lei para deduzir teoremas a respeito da eficiência de máquinas térmicas. Os químicos têm pouco interesse em máquinas térmicas, mas nosso estudo delas faz

Figura 3.1

Um sistema que viola a segunda lei da termodinâmica, mas não a primeira lei.

Reservatório térmico → Calor q → Máquina cíclica (sistema) → Trabalho realizado pelo sistema = q

parte de uma cadeia de raciocínio que conduzirá ao critério para determinar a posição do equilíbrio químico em um sistema. Além disso, o estudo da eficiência de máquinas térmicas está relacionado com a questão fundamental de quais são as limitações da conversão de calor em trabalho.

Máquinas Térmicas

Uma **máquina térmica** converte parte da energia molecular aleatória do fluxo de calor em energia mecânica macroscópica (trabalho). A substância de trabalho (por exemplo, o vapor d'água em uma máquina a vapor) é aquecida em um cilindro, e sua expansão move um pistão, realizando, daí, trabalho mecânico. Se a máquina tiver de operar continuamente, a substância de trabalho terá de ser resfriada de volta ao seu estado original e o pistão terá que retornar à sua posição original antes que possamos aquecer a substância de trabalho novamente e obter outra expansão que produz trabalho. Consequentemente, a substância de trabalho passa por um processo cíclico. As etapas essenciais do ciclo são a absorção de calor q_H pela substância de trabalho proveniente de um corpo quente (por exemplo, a caldeira), a produção de trabalho $-w$ pela substância de trabalho nas vizinhanças, e a liberação de calor $-q_C$ pela substância de trabalho para um corpo frio (por exemplo, o condensador), com a substância de trabalho voltando ao seu estado original ao final do ciclo. O sistema é a substância de trabalho.

Nossa convenção é que w é o trabalho realizado *sobre* o sistema. O trabalho realizado *pelo* sistema é $-w$. Da mesma forma, q significa o calor que flui para dentro do sistema, e $-q_C$ é o calor que flui do sistema para o corpo frio em um ciclo. Para uma máquina térmica, $q_H > 0$, $-w > 0$ e $-q_C > 0$, assim, $w < 0$ e $q_C < 0$. A grandeza w é negativa para uma máquina térmica porque a máquina realiza trabalho positivo sobre suas vizinhanças; q_C é negativo para uma máquina térmica porque calor positivo flui do sistema para o corpo frio.

Ainda que essa discussão seja uma idealização de como máquinas térmicas reais trabalham, ela contém os aspectos essenciais de uma máquina térmica real.

A *eficiência e* de uma máquina térmica é a fração da energia fornecida ao sistema que sai como energia útil, isto é, a que aparece como trabalho. A energia fornecida ao sistema por ciclo é o calor q_H que entra na máquina. (A fonte dessa energia poderia ser a combustão de petróleo ou carvão para aquecer a caldeira.) Temos

$$e = \frac{\text{trabalho produzido por ciclo}}{\text{entrada de energia por ciclo}} = \frac{-w}{q_H} = \frac{|w|}{q_H} \tag{3.1}$$

Para um ciclo de operações, a primeira lei nos dá $\Delta U = 0 = q + w = q_H + q_C + w$, e

$$-w = q_H + q_C \tag{3.2}$$

onde as grandezas em (3.2) são para um ciclo. A Eq. (3.2) pode ser escrita como $q_H = -w + (-q_C)$; a energia que entra por ciclo, q_H, é dividida entre o trabalho produzido $-w$ e o calor $-q_C$ descartado para o corpo frio. A substituição de (3.2) em (3.1) nos dá

$$e = \frac{q_H + q_C}{q_H} = 1 + \frac{q_C}{q_H} \tag{3.3}$$

Como q_C é negativo e q_H é positivo, a eficiência é menor que 1.

Para simplificar ainda mais a análise, supomos que o calor q_H é absorvido de um reservatório quente e que $-q_C$ é emitido para um reservatório frio, sendo cada reservatório grande o bastante para garantir que sua temperatura fique inalterada pela interação com a máquina. A Fig. 3.2 é um diagrama esquemático da máquina térmica.

Como nossa análise nesse ponto não exigirá especificação da escala de temperatura, em vez de representar temperaturas com o símbolo T (que indica uso da escala de gás ideal; Seção 1.5), vamos usar τ (tau). Chamamos as temperaturas do reservatório quente de τ_H e a do frio de τ_C. A escala de τ poderia ser a escala de gás ideal, ou poderia estar baseada na expansão do mercúrio líquido, ou ainda ser alguma outra escala. A única restrição que colocamos é que a escala de τ sempre dê leituras tais que a temperatura do reservatório quente seja maior do que a do reservatório frio: $\tau_H > \tau_C$. A motivação para deixar a escala de temperatura sem especificação ficará clara na Seção 3.6.

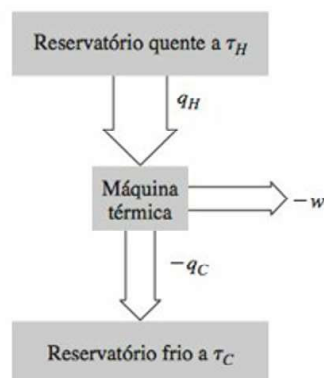



Figura 3.2

Uma máquina térmica em operação entre duas temperaturas. As grandezas calor e trabalho são para um ciclo. As larguras das setas indicam que $q_H = -w - q_C$.

O Princípio de Carnot

Agora usamos a segunda lei para provar *o princípio de Carnot: Nenhuma máquina térmica pode ser mais eficiente do que uma máquina térmica reversível quando ambas as máquinas trabalham entre o mesmo par de temperaturas τ_H e τ_C*. De forma equivalente, a quantidade máxima de trabalho produzido a partir de um dado fornecimento de calor é obtida com uma máquina reversível.

Para provar o princípio de Carnot, nós o supomos como falso e mostramos que tal suposição leva a uma violação da segunda lei. Assim, considere que exista uma super máquina cuja eficiência e_{super} seja maior que a eficiência e_{rev} de uma máquina reversível que trabalha entre as mesmas duas temperaturas que a super máquina:

$$e_{\text{super}} > e_{\text{rev}} \tag{3.4}$$

onde, a partir de (3.1),

$$e_{\text{super}} = \frac{-w_{\text{super}}}{q_{H,\text{super}}}, \qquad e_{\text{rev}} = \frac{-w_{\text{rev}}}{q_{H,\text{rev}}} \tag{3.5}$$

Vamos operar a máquina reversível ao inverso, realizando trabalho positivo w_{rev} *sobre* ela, fazendo-a, daí, absorver calor $q_{C,\text{rev}}$ do reservatório frio e liberar calor $-q_{H,\text{rev}}$ para o reservatório quente, em que essas grandezas são para um ciclo. Desse modo, ela funciona como uma bomba de calor ou um refrigerador. Como essa máquina é reversível, os valores dos dois calores e do trabalho são os *mesmos* tanto para um ciclo de operações usando uma bomba de calor quanto para um ciclo de operações usando uma máquina térmica, exceto que todos os sinais são trocados. Acoplamos a bomba de calor reversível à super máquina de modo que os dois sistemas utilizam o mesmo par de reservatórios (Fig. 3.3).

Vamos operar a super máquina em uma velocidade tal que ela retire calor do reservatório quente na mesma velocidade que a bomba de calor reversível fornece calor para esse reservatório. Assim, suponha que 1 ciclo da super máquina absorve 1,3 vez mais calor do reservatório quente que 1 ciclo da bomba de calor reversível fornece calor para o reservatório quente. A super máquina, então, completaria 10 ciclos no tempo que a bomba de calor completaria 13 ciclos. Após cada 10 ciclos da super máquina, ambos os dispositivos estão de volta a seus estados originais, logo a combinação dos dispositivos é cíclica.

Como o valor do calor trocado com o reservatório quente é o mesmo para as duas máquinas, e como a super máquina é, por suposição, mais eficiente que a máquina reversível, as Eqs. em (3.5) mostram que a super máquina produzirá mais trabalho que o trabalho fornecido à bomba de calor reversível. Podemos, portanto, usar *parte* do trabalho mecânico produzido pela super máquina para fornecer *todo* o trabalho necessário para operar a bomba de calor reversível e ainda ter algum trabalho líquido restante produzido pela super máquina. Esse trabalho líquido produzido deve, segundo a primeira lei, ter vindo do fornecimento de energia para o sistema formado pela bomba de calor reversível mais super máquina. Considerando que não existe qualquer fornecimento ou liberação líquida de calor para o reservatório quente, essa energia fornecida ao sistema deve ter vindo de uma absorção líquida de calor proveniente

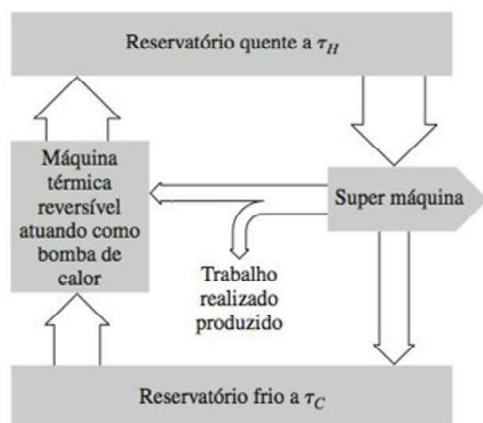



Figura 3.3

Bomba de calor reversível acoplada a uma super máquina.

do reservatório frio. O resultado líquido é uma absorção de calor proveniente do reservatório frio e sua completa conversão em trabalho por um processo cíclico.

No entanto, esse processo cíclico viola a afirmativa de Kelvin-Planck da segunda lei da termodinâmica (Seção 3.1) e, assim, é impossível. Fomos levados a essa conclusão impossível por nossa suposição inicial da existência de uma super máquina com $e_{super} > e_{rev}$. Portanto, concluímos que essa suposição é falsa. Provamos que

$$e(\text{qualquer máquina}) \leq e(\text{uma máquina reversível}) \tag{3.6}$$

para máquinas térmicas que operam entre as mesmas duas temperaturas. (Para aumentar a eficiência de uma máquina real, pode-se reduzir a quantidade de irreversibilidade, por exemplo, pelo uso de lubrificação para reduzir o atrito.)

Consideremos, agora, duas máquinas térmicas reversíveis, A e B, que funcionem entre as mesmas duas temperaturas com eficiências $e_{rev,A}$ e $e_{rev,B}$. Se substituirmos a super máquina utilizada no raciocínio anterior pela máquina A operando no sentido direto e usamos B funcionando ao inverso na forma de uma bomba de calor, o mesmo raciocínio que levou a (3.6) dará $e_{rev,A} \leq e_{rev,B}$. Se agora trocarmos A e B, operando B no sentido direto e A ao inverso, o mesmo raciocínio nos dará $e_{rev,B} \leq e_{rev,A}$. Essas duas relações podem ser verdadeiras apenas se $e_{rev,A} = e_{rev,B}$.

Mostramos que (1) todas as máquinas térmicas que operam entre as mesmas duas temperaturas têm a mesma eficiência e_{rev} e (2) essa eficiência reversível é a máxima possível para qualquer máquina térmica que opera entre essas temperaturas; portanto,

$$e_{irrev} \leq e_{rev} \tag{3.7}$$

Essas conclusões são independentes da natureza da substância de trabalho empregada nas máquinas térmicas e do tipo de trabalho, sendo também verdadeiras para trabalho diferente de *P-V*. A única suposição feita foi a validade da segunda lei da termodinâmica.

Cálculo de e_{rev}

Uma vez que a eficiência de qualquer máquina reversível que opera entre as temperaturas τ_H e τ_C é a mesma, essa eficiência e_{rev} pode depender apenas de τ_H e τ_C:

$$e_{rev} = f(\tau_H, \tau_C) \tag{3.8}$$

A função *f* depende da escala de temperatura utilizada. Agora determinamos *f* para a escala de temperatura do gás ideal fazendo $\tau = T$. Como e_{rev} é independente da natureza da substância de trabalho, podemos utilizar qualquer substância de trabalho para determinar *f*. Conhecemos bem um gás perfeito, então escolhemos este como a substância de trabalho.

Em primeiro lugar, considere a natureza do ciclo que utilizamos para obter (3.8). A primeira etapa envolve absorção de calor q_H de um reservatório cuja temperatura permanece em T_H. Uma vez que estamos considerando uma máquina reversível, o gás também deve permanecer à temperatura T_H durante toda a absorção de calor vindo do reservatório. (O fluxo de calor entre dois corpos com uma diferença finita de temperatura é um processo irreversível.) Assim, a primeira etapa do ciclo é um processo *isotérmico*. Além disso, como $\Delta U = 0$ para um processo isotérmico em um gás perfeito [Eq. (2.67)], segue que, para manter U constante, o gás deve se expandir e realizar trabalho sobre as vizinhanças igual ao calor absorvido na primeira etapa. A primeira etapa do ciclo é, assim, uma expansão isotérmica reversível, conforme demonstrado na linha que vai do estado 1 para o estado 2 na Fig. 3.4*a*. De maneira semelhante, quando o gás libera calor na temperatura T_C, temos uma compressão isotérmica reversível na temperatura T_C. A isoterma T_C fica abaixo da isoterma T_H e é a linha que vai do estado 3 para o estado 4 na Fig. 3.4*a*. Para termos um ciclo completo, devemos ter etapas que conectem os estados 2 e 3 e os estados 4 e 1. Supusemos que o calor é transferido somente na temperatura T_H e na temperatura T_C. Portanto, as duas isotermas na Fig. 3.4*a* devem estar unidas por duas etapas sem qualquer transferência de calor, isto é, por duas **adiabáticas** reversíveis.

Esse ciclo reversível é chamado de ciclo de Carnot (Fig. 3.4*b*). A substância de trabalho não precisa ser um gás perfeito. Um **ciclo de Carnot** é definido como um ciclo *reversível* que consiste em duas etapas isotérmicas em diferentes temperaturas e duas etapas adiabáticas.

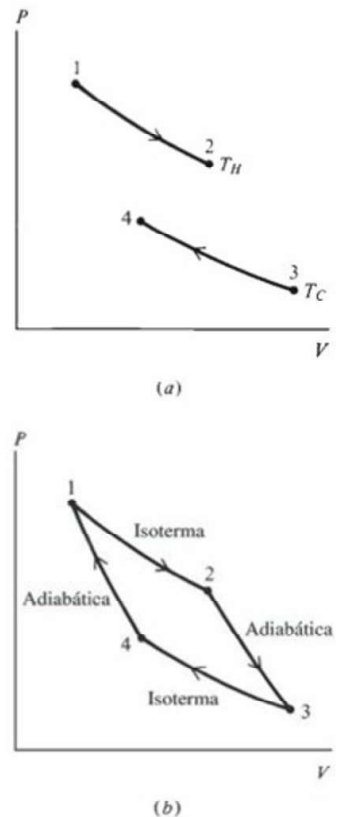



Figura 3.4

(*a*) Etapas isotérmicas de uma máquina térmica reversível operando ciclicamente. (*b*) O ciclo de Carnot completo. (Fora de escala.)

Agora calculamos a eficiência e_{rev} do ciclo de Carnot na escala de temperatura T do gás ideal. Utilizamos um gás perfeito como a substância de trabalho e nos restringimos ao trabalho P-V. A primeira lei nos dá $dU = dq + dw = dq - P\,dV$ para uma mudança de volume reversível. Para um gás perfeito, $P = nRT/V$ e $dU = C_V(T)\,dT$. A primeira lei se torna

$$C_V\,dT = dq - nRT\,dV/V$$

para um gás perfeito. Dividindo por T e integrando sobre o ciclo de Carnot, obtemos

$$\oint C_V(T)\frac{dT}{T} = \oint \frac{dq}{T} - nR\oint \frac{dV}{V} \tag{3.9}$$

Cada integral em (3.9) é a soma de quatro integrais de linha, uma para cada etapa do ciclo de Carnot na Fig. 3.4*b*. Temos

$$\oint C_V(T)\frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2}\frac{C_V(T)}{T}\,dT + \int_{T_2}^{T_3}\frac{C_V(T)}{T}\,dT + \int_{T_3}^{T_4}\frac{C_V(T)}{T}\,dT + \int_{T_4}^{T_1}\frac{C_V(T)}{T}\,dT \tag{3.10}$$

Cada integral à direita de (3.10) tem um integrando que é apenas uma função de T, e, desse modo, cada uma destas integrais é uma integral definida ordinária. O uso da identidade $\int_a^b f(T)dT + \int_b^c f(T)dT = \int_a^c f(T)dT$ (Seção 1.8) mostra que a soma das duas primeiras integrais à direita de (3.10) é $\int_{T_1}^{T_3}(C_V/T)dT$ e a soma das duas últimas integrais à direita de (3.10) é $\int_{T_3}^{T_1}(C_V/T)dT$. Assim, o lado direito de (3.10) é igual a $\int_{T_1}^{T_3}(C_V/T)dT + \int_{T_3}^{T_1}(C_V/T)dT = \int_{T_1}^{T_1}(C_V/T)dT = 0$. Portanto, (3.10) se torna

$$\oint C_V(T)\frac{dT}{T} = 0 \tag{3.11}$$

A integral cíclica em (3.11) deve se anular porque $[C_V(T)/T]\,dT$ é a diferencial de uma função de estado, a saber, uma certa função de T, cuja derivada é $C_V(T)/T$. (Lembre-se da Seção 2.10.) No entanto, observe que a integral de $P\,dV$ não se anula para um ciclo, pois $P\,dV$ não é a diferencial de uma função de estado.

A segunda integral à direita de (3.9) também tem que desaparecer. Isto é porque dV/V é uma diferencial de uma função de estado (a saber, ln V), e sua integral de linha é, portanto, zero para um processo cíclico.

Logo, (3.9) torna-se

$$\oint \frac{dq}{T} = 0 \qquad \text{ciclo de Carnot, gás perfeito} \tag{3.12}$$

Temos

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_1^2 \frac{dq}{T} + \int_2^3 \frac{dq}{T} + \int_3^4 \frac{dq}{T} + \int_4^1 \frac{dq}{T} \tag{3.13}$$

Já que os processos $2 \rightarrow 3$ e $4 \rightarrow 1$ são adiabáticos com $dq = 0$, a segunda e quarta integrais à direita de (3.13) são zero. Para o processo isotérmico $1 \rightarrow 2$, temos $T = T_H$. Como T é constante, pode ser retirada da integral: $\int_1^2 T^{-1}dq = T_H^{-1}\int_1^2 dq = q_H/T_H$. De maneira semelhante, $\int_3^4 T^{-1}dq = q_C/T_C$. A Eq. (3.12) torna-se

$$\oint \frac{dq}{T} = \frac{q_H}{T_H} + \frac{q_C}{T_C} = 0 \qquad \text{ciclo de Carnot, gás perfeito} \tag{3.14}$$

Agora determinamos e_{rev}, a eficiência máxima possível para a conversão de calor em trabalho. As Eqs. (3.3) e (3.14) dão $e = 1 + q_C/q_H$ e $q_C/q_H = -T_C/T_H$. Portanto,

$$e_{rev} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \qquad \text{ciclo de Carnot} \tag{3.15}$$

Obtivemos (3.15) utilizando um gás perfeito como substância de trabalho, mas como anteriormente provamos que e_{rev} é independente da substância de trabalho, a Eq. (3.15) tem que ser válida para qualquer substância de trabalho sujeita a um ciclo de Carnot. Além disso, como as equações $e_{rev} = 1 + q_C/q_H$ e $e_{rev} = 1 - T_C/T_H$ são válidas para qualquer substância de trabalho, devemos ter $q_C/q_H = -T_C/T_H$ ou $q_C/T_C + q_H/T_H = 0$ para qualquer substância de trabalho. Portanto,

$$\oint \frac{dq}{T} = \frac{q_C}{T_C} + \frac{q_H}{T_H} = 0 \qquad \text{ciclo de Carnot} \qquad (3.16)$$

A Eq. (3.16) é válida para qualquer sistema fechado que passar por um ciclo de Carnot. Vamos utilizar (3.16) para obter a função de estado entropia na Seção 3.3.

Observe a partir de (3.15) que quanto menor for T_C e maior for T_H, mais próximo e_{rev} estará de 1, o que representa conversão completa do calor recebido em trabalho produzido. É claro que uma máquina térmica reversível é uma idealização de máquinas térmicas reais, as quais envolvem certa irreversibilidade em sua operação. A eficiência dada por (3.15) é um limite superior para a eficiência de máquinas térmicas reais [Eq. (3.7)].

A maior parte da energia elétrica nos Estados Unidos é produzida por máquinas a vapor (mais exatamente, turbinas a vapor) que movimentam cabos condutores através de campos magnéticos, daí gerando correntes elétricas. Uma usina de energia a vapor moderna pode ter a caldeira a 550ºC (com a pressão correspondentemente elevada) e o condensador a 40ºC. Se ela opera em um ciclo de Carnot, então, $e_{rev} = 1 - (313\text{ K})/(823\text{ K}) = 62\%$. O ciclo real de uma máquina a vapor não é um ciclo de Carnot por causa da irreversibilidade e porque o calor é transferido a temperaturas entre T_H e T_C, bem como a T_H e T_C. Esses fatores tornam a eficiência real menor que 62%. A eficiência de uma usina de energia a vapor moderna é normalmente em torno de 40%. (Para comparação, as máquinas a vapor de James Watt do final dos anos 1700 tinham uma eficiência de cerca de 15%.) A água dos rios é comumente utilizada como o reservatório frio para usinas de força. Uma usina de energia de 1000 MW usa mais ou menos 2 milhões de L de água de resfriamento por minuto (Probl. 3.29). Cerca de 10% do fluxo fluvial nos Estados Unidos são utilizados por usinas de energia para resfriamento. Uma usina de co-geração utiliza parte do calor residual da geração de eletricidade para finalidades como aquecimento de ambientes, aumentando, daí, a eficiência total.

O consumo anual de 10^{14} galões de água de resfriamento dos rios, lagos e águas costeiras pelas usinas de energia elétrica e plantas industriais dos Estados Unidos mata bilhões de peixes. A maioria das usinas de energia mais recentes recircula a maior parte de sua água de resfriamento após resfriá-la em uma torre de refrigeração, reduzindo assim a mortandade de peixes em 95%. Algumas usinas de energia evitam o uso de água de resfriamento, utilizando refrigeração a ar, mas isso é muito mais dispendioso do que a água de resfriamento.

A análise da presente seção aplica-se somente a máquinas térmicas, que são máquinas que convertem calor em trabalho. Nem todas as máquinas são máquinas térmicas. Por exemplo, em uma máquina que emprega uma bateria para acionar um motor, a energia de uma reação química é convertida na bateria em energia elétrica, que, por sua vez, é convertida em energia mecânica. Assim, energia química é convertida em trabalho, e isso não se trata de uma máquina térmica. O corpo humano converte energia em trabalho e não é uma máquina térmica.

3.3 ENTROPIA

Para qualquer sistema fechado que passa por um ciclo de Carnot, a Eq. (3.16) mostra que a integral de dq_{rev}/T em torno do ciclo é zero. O subscrito rev nos remete à natureza reversível de um ciclo de Carnot.

Agora estendemos esse resultado para um ciclo reversível *arbitrário*, removendo a restrição de que o calor seja trocado com as vizinhanças apenas a T_H e T_C. Isso então mostrará que dq_{rev}/T é diferencial de uma função de estado (Seção 2.10).

A curva da Fig. 3.5*a* ilustra um processo cíclico reversível arbitrário. Traçamos adiabáticas reversíveis (mostradas como linhas tracejadas) que dividem o ciclo em faixas adjacentes (Fig. 3.5*b*). Considere uma dessas faixas, limitadas por curvas *ab* e *cd* na parte superior e inferior. Traçamos a isoterma reversível *mn* de modo que a área sob a curva *amnb* em ziguezague

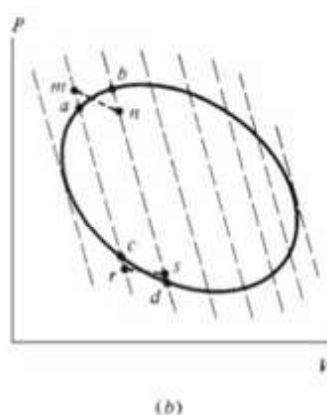
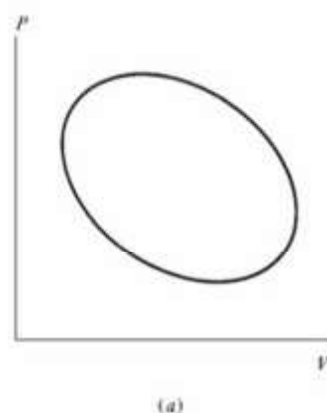



Figura 3.5
Um ciclo reversível arbitrário e sua relação com os ciclos de Carnot.

seja igual à área sob a curva suave *ab*. Como essas áreas dão o negativo do trabalho reversível w realizado sobre o sistema em cada processo, temos $w_{amnb} = w_{ab}$, onde *ab* é o processo ao longo da curva suave e *amnb* é o processo em ziguezague ao longo das duas adiabáticas e da isoterma. ΔU é independente do caminho de a até b, então $\Delta U_{amnb} = \Delta U_{ab}$. A partir de $\Delta U = q + w$, segue que $q_{amnb} = q_{ab}$. Como *am* e *nb* são adiabáticas, temos que $q_{amnb} = q_{mn}$. Portanto, $q_{mn} = q_{ab}$. De forma semelhante, traçamos a isoterma reversível *rs*, de modo que $q_{rs} = q_{cd}$. Como *mn* e *rs* são isotermas reversíveis e *ns* e *rm* são adiabáticas reversíveis, podemos utilizar essas quatro curvas para realizar um ciclo de Carnot; a Eq. (3.16), então, dá $q_{mn}/T_{mn} + q_{sr}/T_{sr} = 0$, e

$$\frac{q_{ab}}{T_{mn}} + \frac{q_{dc}}{T_{sr}} = 0 \qquad (3.17)$$

Podemos fazer exatamente o mesmo com cada outra faixa na Fig. 3.5*b* para obter uma equação semelhante a (3.17) para cada faixa.

Agora considere o limite à medida que traçamos as adiabáticas cada vez mais próximas na Fig. 3.5*b*, dividindo finalmente o ciclo em um número infinito de faixas infinitesimalmente estreitas, em cada uma das quais traçamos os ziguezagues na parte superior e inferior. À medida que a adiabática *bd* se aproxima mais da adiabática *ac*, o ponto *b* na curva suave se aproxima mais do ponto *a* e, no limite, a temperatura T_b em *b* difere apenas infinitesimalmente daquela em *a*. Seja T_{ab} essa temperatura praticamente constante. Além disso, T_{mn} em (3.17) (que fica entre T_a e T_b) fica praticamente a mesma que T_{ab}. O mesmo acontece na parte inferior da faixa. Também os calores transferidos se transformam em grandezas infinitesimais no limite. Assim, nesse limite, (3.17) se transforma em

$$\frac{dq_{ab}}{T_{ab}} + \frac{dq_{dc}}{T_{dc}} = 0 \qquad (3.18)$$

A mesma coisa acontece em cada uma das outras faixas quando fazemos o limite, e uma equação semelhante a (3.18) é válida para cada faixa infinitesimal. Agora somamos todas as equações semelhantes a (3.18) para cada faixa. Cada termo da soma será infinitesimal e da forma dq/T, onde dq é a transferência de calor ao longo de uma parcela infinitesimal do ciclo reversível arbitrário e T é a temperatura na qual essa transferência de calor ocorre. A soma dos infinitesimais é uma integral de linha em torno do ciclo, e obtemos

$$\oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0 \qquad (3.19)$$

O subscrito rev nos lembra que o ciclo em consideração é reversível. Se for irreversível, não podemos relacioná-lo aos ciclos de Carnot e (3.19) não é válida. À parte da exigência de reversibilidade, o ciclo em (3.19) é arbitrário, e (3.19) é a generalização desejada de (3.16).

Como a integral de dq_{rev}/T em torno de qualquer ciclo reversível é zero, segue (Seção 2.10) que o valor da integral de linha $\int_1^2 dq_{rev}/T$ é independente do caminho entre os estados 1 e 2 e depende apenas dos estados inicial e final. Portanto, *dq_{rev}/T é diferencial de uma função de estado*. Essa função de estado é chamada de **entropia** S:

$$dS \equiv \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \qquad \text{sistema fechado, processo reversível} \qquad \textbf{(3.20)*}$$

A variação de entropia quando um sistema vai do estado 1 para o estado 2 é igual à integral de (3.20):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \qquad \text{sistema fechado, processo reversível} \qquad \textbf{(3.21)*}$$

Em todo o presente capítulo consideramos apenas sistemas fechados; q é indefinido para um sistema aberto.

Se um sistema vai do estado 1 para o estado 2 por um processo irreversível, os estados intermediários pelos quais ele passa podem não ser estados de equilíbrio termodinâmico e as entropias, temperaturas etc. dos estados intermediários podem ser indefinidas. No entanto,

como S é uma função de estado, não importa como o sistema foi do estado 1 para o estado 2; ΔS é o mesmo para qualquer processo (reversível ou irreversível) que liga os estados 1 e 2. Porém, é somente para um processo reversível que a integral de dq/T dá a variação de entropia. O cálculo de ΔS em processos irreversíveis será considerado na seção seguinte.

Clausius descobriu a função de estado S em 1854 e chamou-a de teor de transformação (*Verwandlungsinhalt*). Posteriormente, ele a renomeou para entropia, a partir do termo grego *trope*, que significa "transformação", já que S está relacionada com a transformação de calor em trabalho.

A entropia é uma função de estado extensiva. Para ver isto, imagine um sistema em equilíbrio sendo dividido em duas partes. Cada parte, é claro, está à mesma temperatura T. Considere que as partes 1 e 2 recebem calores dq_1 e dq_2, respectivamente, em um processo reversível. A partir de (3.20), as variações de entropia para as partes são $dS_1 = dq_1/T$ e $dS_2 = dq_2/T$. No entanto, a variação dS de entropia para o sistema inteiro é

$$dS = dq/T = (dq_1 + dq_2)/T = dq_1/T + dq_2/T = dS_1 + dS_2 \qquad (3.22)$$

A integração dá $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$. Portanto, $S = S_1 + S_2$, e S é extensiva.

Para uma substância pura, a **entropia molar** é $S_m = S/n$.

As unidades comumente utilizadas de S em (3.20) são J/K ou cal/K. As unidades correspondentes de S_m são J/(mol K) ou cal/(mol K).

O caminho da postulação da segunda lei até a existência de S foi longo, então vamos rever a cadeia de raciocínio que levou à entropia.

1. A experiência mostra que a conversão completa de calor em trabalho em um processo cíclico é impossível. Essa afirmação é o enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei.
2. A partir da afirmativa 1, provamos que a eficiência de qualquer máquina térmica que opera em um ciclo (reversível) de Carnot é independente da natureza da substância de trabalho, mas depende somente das temperaturas dos reservatórios: $e_{rev} = -w/q_H = 1 + q_C/q_H = f(\tau_C, \tau_H)$.
3. Utilizamos um gás perfeito como a substância de trabalho em um ciclo de Carnot e empregamos a escala de temperatura de gás ideal para determinar que $e_{rev} = 1 - T_C/T_H$. A partir da afirmativa 2, essa equação é válida para qualquer sistema como a substância de trabalho. Equacionando essa expressão para e_{rev} em relação àquela da afirmativa 2, obtemos $q_C/T_C = q_H/T_H = 0$ para qualquer sistema que sofre um ciclo de Carnot.
4. Demonstramos que um ciclo reversível arbitrário pode ser dividido em um número infinito de faixas infinitesimais, sendo que cada faixa é um ciclo de Carnot. Portanto, para cada faixa, $dq_C/T_C + dq_H/T_H = 0$. Somando os dq/T's de cada tira, provamos que $\oint dq_{rev} / T = 0$ para qualquer ciclo reversível a que qualquer sistema esteja sujeito. Segue que a integral de dq_{rev}/T é independente do caminho. Portanto, dq_{rev}/T é a diferencial de uma função de estado, a que chamamos de entropia S; $dS \equiv dq_{rev}/T$.

Não fique desanimado pela longa dedução de $dS = dq_{rev}/T$ a partir do enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei. Não se espera que você memorize essa dedução. O que se espera que você faça é estar apto para aplicar a relação $dS = dq_{rev}/T$ para calcular ΔS para vários processos. Como isso é feito é o assunto da seção que se segue.

3.4 CÁLCULO DE VARIAÇÕES DE ENTROPIA

A variação de entropia quando um sistema vai do estado 1 para o estado 2 é dada pela Eq. (3.21) como $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dq_{rev} / T$, onde T é a temperatura absoluta. Para um processo reversível, podemos aplicar (3.21) diretamente para calcular ΔS. Para um processo irreversível pr, não podemos integrar dq_{pr}/T para obter ΔS, porque dS é igual a dq/T somente para processos reversíveis. Para um processo irreversível, dS não é necessariamente igual a dq_{irrev}/T. No entanto, S é uma função de estado e, portanto, ΔS depende apenas dos estados inicial e final. Podemos, então, determinar ΔS para um processo irreversível que vai do estado 1 para o estado 2 se pudermos conceber um processo reversível que vai de 1 para 2. Então, calculamos ΔS para essa variação reversível de 1 para 2, e este é o mesmo que ΔS para a variação irreversível de 1 para 2 (Fig. 3.6).

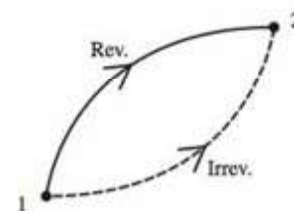



Figura 3.6

Caminhos reversíveis e irreversíveis do estado 1 para 2. Já que S é uma função de estado, ΔS é o mesmo para cada caminho.

Em resumo, para calcular ΔS para qualquer processo, (*a*) Identifique os estados inicial e final 1 e 2; (*b*) Crie um caminho *reversível* conveniente de 1 para 2; (*c*) Calcule ΔS a partir de $\Delta S = \int_1^2 dq_{rev}/T$.

Vamos calcular ΔS para alguns processos. Observe que, conforme anteriormente, *todas as funções de estado se referem ao sistema* e ΔS significa ΔS_{sist}. A Eq. (3.21) dá ΔS_{sist} e não inclui quaisquer variações de entropia que possam ocorrer nas vizinhanças.

1. **Processo cíclico**. Como S é uma função de estado, $\Delta S = 0$ para todo processo cíclico.
2. **Processo adiabático reversível**. Nesse caso, $dq_{rev} = 0$; portanto

$$\Delta S = 0 \qquad \text{processo adiabático reversível} \tag{3.23}$$

Duas das quatro etapas de um ciclo de Carnot são processos adiabáticos reversíveis.

3. **Mudança de fase reversível a *T* e *P* constantes**. A T constante, (3.21) dá

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T} \tag{3.24}$$

onde, uma vez que T é constante, colocamos $1/T$ para fora da integral. q_{rev} é o calor latente da transição. Como P é constante, $q_{rev} = q_P = \Delta H$ [Eq. (2.46)]. Portanto,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \qquad \text{mudança de fase reversível a } T \text{ e } P \text{ constantes} \tag{3.25}$$

Como $\Delta H = q_P$ é positivo para a fusão reversível de sólidos e vaporização de líquidos, ΔS é positivo para esses processos.

EXEMPLO 3.1 ΔS para uma mudança de fase

Determine ΔS para a fusão de 5,0 g de gelo (calor de fusão = 79,7 cal/g) a 0ºC e 1 atm. Determine ΔS para o processo inverso.

A fusão é reversível e a Eq. (3.25) dá

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{(79{,}7 \text{ cal/ g})(5{,}0 \text{ g})}{273 \text{ K}} = 1{,}46 \text{ cal/ K} = 6{,}1 \text{ J/ K} \tag{3.26}$$

Para o congelamento de 5,0 g de água líquida a 0ºC e 1 atm, q_{rev} é negativo, e $\Delta S = -6{,}1$ J/K.

Exercício

O calor de vaporização da água a 100ºC é 40,66 kJ/mol. Determine ΔS quando 5,00 g de vapor d'água condensam em líquido a 100ºC e 1 atm. (*Resposta*: – 30,2 J/K.)

4. **Processo isotérmico reversível**. Nesse caso, T é constante, e $\Delta S = \int_1^2 T^{-1}\, dq_{rev} = T^{-1} \int_1^2 dq_{rev} = q_{rev}/T$. Assim,

$$\Delta S = q_{rev}/T \qquad \text{processo isotérmico reversível} \tag{3.27}$$

Os exemplos incluem uma mudança de fase reversível (caso 3 da presente lista) e duas das quatro etapas de um ciclo de Carnot.

5. **Aquecimento a pressão constante sem qualquer mudança de fase**. Primeiramente, suponha que o aquecimento é realizado *reversivelmente*. A pressão constante (contanto que não ocorra qualquer mudança de fase), $dq_{rev} = dq_P = C_P\, dT$ [Eq. (2.51)]. A relação $\Delta S = \int_1^2 dq_{rev}/T$ [Eq. (3.21)] torna-se

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T}\, dT \qquad P \text{ constante, sem mudança de fase} \tag{3.28}$$

Se C_P é essencialmente constante na faixa de temperatura considerada, então $\Delta S = C_P \ln (T_2/T_1)$.

EXEMPLO 3.2 ΔS para o aquecimento a P constante

A capacidade calórica específica c_P da água é quase constante e igual a 1,00 cal/(g °C) na faixa de temperatura de 25°C a 75°C, a 1 atm (Fig. 2.15). (*a*) Determine ΔS quando 100 g de água são aquecidos reversivelmente de 25°C para 50°C, a 1 atm. (*b*) Sem fazer o cálculo, indique se ΔS para o aquecimento de 100 g de água de 50°C para 75°C, a 1 atm, será maior que, igual a, ou menor que ΔS para o aquecimento de 25°C para 50°C.

(*a*) A capacidade calórica do sistema é $C_P = mc_P = (100\text{ g})[1{,}00\text{ cal/(g °C)}] = 100$ cal/K. (Uma variação de temperatura de um grau Celsius é igual a uma variação de um kelvin.) Para o processo de aquecimento, (3.28) com C_P constante dá

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T}\, dT = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= (100\text{ cal/K}) \ln \frac{323\text{ K}}{298\text{ K}} = 8{,}06\text{ cal/ K} = 33{,}7\text{ J/ K}$$

(*b*) Como C_P é constante, o calor reversível necessário para cada um dos processos com $\Delta T = 25°\text{C}$ é o mesmo. Para a mudança de 50°C para 75°C, cada quantidade infinitesimal de calor dq_{rev} flui a uma temperatura maior que para a mudança de 25°C para 50°C. Devido ao fator $1/T$ em $dS = dq_{\text{rev}}/T$, cada dq_{rev} produz um aumento menor da entropia para o processo à temperatura mais elevada, e ΔS é menor para o aquecimento de 50°C para 75°C. Quanto mais alta a temperatura, menor a variação de entropia produzida por uma dada quantidade de calor reversível.

Exercício

Determine ΔS quando 100 g de água são aquecidos reversivelmente de 50°C para 75°C, a 1 atm. (*Resposta*: 31,2 J/K.)

Agora suponha que aquecemos a água *irreversivelmente* de 25°C para 50°C, a 1 atm (digamos, usando a chama de um bico de Bunsen). Os estados inicial e final são os mesmos que para o aquecimento reversível. Portanto, a integral à direita de (3.28) dá ΔS para o aquecimento irreversível. Observe que ΔS em (3.28) depende apenas de T_1, T_2 e do valor de P (uma vez que C_P será algo dependente de P); isto é, ΔS depende apenas dos estados inicial e final. Assim, ΔS para aquecer 100 g de água de 25°C para 50°C, a 1 atm, é 33,7 J/K, sendo o aquecimento feito reversível ou irreversivelmente. Para o aquecimento irreversível com um bico de Bunsen, as partes do sistema mais próximas do bico estarão em temperaturas mais elevadas que as partes mais distantes, e nenhum valor de T poderá ser atribuído ao sistema durante o aquecimento. Apesar disso, podemos imaginar que estamos realizando o aquecimento reversivelmente e aplicar (3.28) ao ΔS final, contanto que os estados inicial e final sejam estados em equilíbrio. Da mesma maneira, se fizermos a mudança do estado por agitação, a uma pressão constante, como Joule o fez, em vez de por aquecimento, ainda podemos utilizar (3.28).

Para aquecer um sistema reversivelmente, nós o envolvemos com um grande banho termostatizado que está à mesma temperatura do sistema, e aquecemos o banho muitíssimo lentamente. Considerando que a temperatura do sistema e a temperatura de suas vizinhanças diferem apenas infinitesimalmente durante o processo, o processo é reversível.

6. **Mudança reversível do estado de um gás perfeito**. A partir da primeira lei e da Seção 2.8, temos para um processo reversível em um gás perfeito

$$dq_{rev} = dU - dw_{rev} = C_V\,dT + P\,dV = C_V\,dT + nRT\,dV/V \quad (3.29)$$

$$dS = dq_{rev}/T = C_V\,dT/T + nR\,dV/V$$

$$\Delta S = \int_1^2 C_V(T)\frac{dT}{T} + nR\int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T}\,dT + nR\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad \text{gás perfeito} \quad (3.30)$$

Se $T_2 > T_1$, a primeira integral é positiva, então aumentando a temperatura de um gás perfeito aumentamos sua entropia. Se $V_2 > V_1$, o segundo termo é positivo; assim, aumentando o volume de um gás perfeito aumentamos sua entropia. Se a variação da temperatura não é grande, pode ser uma boa aproximação considerar C_V constante, em cujo caso $\Delta S \approx C_V \ln (T_2/T_1) + nR \ln (V_2/V_1)$. Um erro que os alunos cometem às vezes ao utilizar (3.30) é escrever $\ln (V_2/V_1) = \ln (P_1/P_2)$, esquecendo-se que T está variando. A expressão correta é $\ln (V_2/V_1) = \ln (P_1T_2/P_2T_1)$.

7. **Mudança irreversível do estado de um gás perfeito**. Considere que n mols de um gás perfeito a P_1, V_1, T_1 mudam irreversivelmente seu estado para P_2, V_2, T_2. Podemos rapidamente conceber um processo reversível para realizar essa mesma mudança de estado. Por exemplo, poderíamos (*a*) colocar o gás (fechado em um cilindro equipado com um pistão sem atrito) em um grande banho termostatizado à temperatura T_1 e muitíssimo lentamente mudar a pressão sobre o pistão até o gás atingir o volume V_2; (*b*) depois, remover o gás do contato com o banho, manter o volume fixo a V_2 e aquecer ou resfriar reversivelmente o gás até sua temperatura chegar a T_2. Como S é uma função de estado, ΔS para essa mudança reversível do estado 1 para o estado 2 é a mesma que ΔS para a mudança irreversível do estado 1 para o estado 2, ainda que q não seja necessariamente o mesmo para os dois processos. Portanto, a Eq. (3.30) dá ΔS para a mudança irreversível. Observe que o valor do lado direito de (3.30) depende apenas de T_2, V_2, e T_1, V_1, as funções de estado dos estados final e inicial.

EXEMPLO 3.3 ΔS para a expansão em um vácuo

Considere que n mols de um gás perfeito sofrem uma expansão livre adiabática em um vácuo (o experimento de Joule). (*a*) Expresse ΔS em termos das temperaturas e volumes iniciais e finais. (*b*) Calcule ΔS_m, se $V_2 = 2V_1$.

(*a*) O estado inicial é T_1, V_1, e o estado final é T_1, V_2, onde $V_2 > V_1$. T é constante porque $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$ é zero para um gás perfeito. Embora o processo seja adiabático ($q = 0$), ΔS não é zero porque o processo é irreversível. A Equação (3.30) dá $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$, uma vez que a integral da temperatura em (3.30) é zero quando $T_2 = T_1$. (*b*) Se o recipiente original e o recipiente evacuado têm o mesmo volume, então $V_2 = 2V_1$ e $\Delta S = nR \ln 2$. Temos

$$\Delta S/n = \Delta S_m = R\ln 2 = [8{,}314\ \text{J/(mol K)}](0{,}693) = 5{,}76\ \text{J/(mol K)}$$

Exercício

Determine ΔS quando 24 mg de $N_2(g)$ a 89 torr e 22°C se expandem adiabaticamente no vácuo até uma pressão final de 34 torr. Suponha comportamento de gás perfeito. (*Resposta*: 6,9 mJ/K.)

8. **Mudança geral do estado de (P_1, T_1) para (P_2, T_2)**. No parágrafo 5 consideramos ΔS para uma variação de temperatura a pressão constante. Nesse caso, também precisamos saber como S varia com a pressão. Isso será discutido na Seção 4.5.
9. **Mudança de fase irreversível**. Considere a transformação de 1 mol de água líquida super resfriada (Seção 7.4) a −10°C e 1 atm para 1 mol de gelo a – 10°C e 1 atm. Essa

transformação é irreversível. Os estados intermediários consistem em misturas de água e gelo a – 10ºC, e esses não são estados em equilíbrio. Além disso, a remoção de uma quantidade infinitesimal de calor do gelo a – 10ºC não fará com que nenhum gelo volte a ser água super resfriada a – 10ºC. Para determinar ΔS, usamos o seguinte caminho reversível (Fig. 3.7). Primeiramente, aquecemos reversivelmente o líquido super resfriado até 0ºC e 1 atm (parágrafo 5). Em seguida, nós o congelamos reversivelmente a 0ºC e 1 atm (parágrafo 3). Finalmente, resfriamos reversivelmente o gelo até – 10ºC e 1 atm (parágrafo 5). ΔS para a transformação irreversível a – 10ºC é igual à soma das variações de entropia para as três etapas reversíveis, pois o processo irreversível e o processo reversível ligam, cada um deles, os mesmos dois estados. Os cálculos numéricos são deixados como um problema (Prob. 3.14).

10. **Mistura de diferentes gases perfeitos inertes a *P* e *T* constantes**. Imagine a mistura de n_a e n_b mols dos gases perfeitos inertes *a* e *b*, cada um dos quais com os mesmos valores de *P* e *T* iniciais (Fig. 3.8). Por gases inertes queremos dizer que nenhuma reação química ocorre na mistura. Considerando que os gases são perfeitos, não há quaisquer interações intermoleculares seja antes ou depois da partição ser removida. Portanto, a energia interna total fica inalterada na mistura, e *T* permanece inalterado na mistura.

O processo de mistura é irreversível. Para determinar ΔS, devemos encontrar uma maneira de realizar essa mudança de estado de forma reversível. Isso pode ser feito em duas etapas. Na etapa 1, colocamos cada gás em um banho termostatizado e expandimos reversível e isotermicamente cada gás separadamente para um volume igual ao volume final *V*. Observe que a etapa 1 não é adiabática. Ao contrário, o calor flui para cada gás a fim de equilibrar o trabalho realizado por cada gás. Como *S* é extensivo, ΔS para a etapa 1 é a soma de ΔS para cada gás, e a Eq. (3.30) dá

$$\Delta S_1 = \Delta S_a + \Delta S_b = n_a R \ln (V/V_a) + n_b R \ln (V/V_b) \tag{3.31}$$

A etapa 2 é uma mistura isotérmica reversível dos gases expandidos. Isso pode ser feito como segue. Suponhamos ser possível obter duas membranas *semipermeáveis*, uma permeável exclusivamente ao gás *a* e uma permeável exclusivamente ao gás *b*. Por exemplo, o paládio aquecido é permeável ao hidrogênio, mas não ao oxigênio ou nitrogênio. Configuramos o estado não misturado dos dois gases conforme ilustrado na Fig. 3.9*a*. Supomos ausência de atrito. Em seguida, movemos as duas membranas acopladas lentamente para a esquerda. A Fig. 3.9*b* mostra um estado intermediário do sistema.

Como as membranas se movem lentamente, existe equilíbrio entre elas, isto é, as pressões parciais do gás *a* sobre cada lado da membrana permeável a *a* são iguais, e, de maneira semelhante, para o gás *b*. A pressão do gás na região I da Fig. 3.9*b* é P_a e na

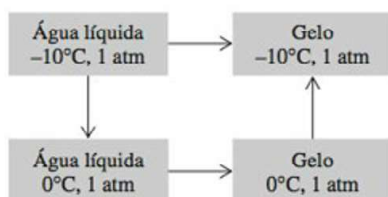



Figura 3.7

Caminhos irreversíveis e reversíveis da transformação de água líquida para gelo a – 10ºC e 1 atm.

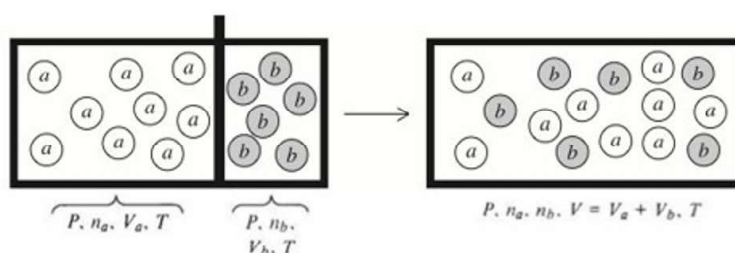
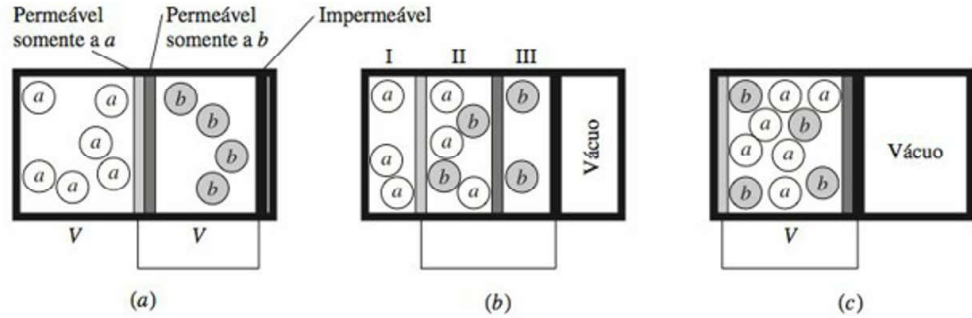



Figura 3.8

Mistura de gases perfeitos a *T* e *P* constantes.

Figura 3.9

Mistura isotérmica reversível de gases perfeitos. O sistema encontra-se em um banho termostatizado (não ilustrado). (Para adaptar a figura à página, os tamanhos das caixas não se encaixam com os da Fig. 3.8, mas deveriam se encaixar.)

região III é P_b. Por causa do equilíbrio das membranas em cada membrana semipermeável, a pressão parcial do gás a na região II é P_a, e a do gás b na região II é P_b. A pressão total na região II é, portanto, $P_a + P_b$. A força total à direita sobre as duas membranas acopladas móveis é devida à pressão do gás nas regiões I e III e é igual a $(P_a + P_b)A$, onde A é a área de cada membrana. A força total à esquerda sobre essas membranas é devida à pressão de gás na região II e é igual a $(P_a + P_b)A$. Essas duas forças são iguais. Portanto, qualquer estado intermediário é um estado em equilíbrio e somente uma força infinitesimal é necessária para mover as membranas. Como passamos através de estados de equilíbrio e exercemos apenas forças infinitesimais, a etapa 2 é reversível. O estado final (Fig. 3.9*c*) é a mistura desejada.

A energia interna de um gás perfeito depende somente de T. Como T é constante para a etapa 2, ΔU é zero para a etapa 2. Uma vez que apenas uma força infinitesimal foi exercida sobre a membrana, $w = 0$ para a etapa 2. Portanto, $q = \Delta U - w = 0$ para a etapa 2. A etapa 2 é adiabática, bem como reversível. Então, a Eq. (3.23) dá $\Delta S_2 = 0$ para a mistura reversível de dois gases perfeitos.

ΔS para a mistura irreversível da Fig. 3.8 é igual a $\Delta S_1 + \Delta S_2$, então a Eq. (3.31) dá

$$\Delta S = n_a R \ln (V/V_a) + n_b R \ln (V/V_b) \tag{3.32}$$

A lei do gás ideal $PV = nRT$ dá $V = (n_a + n_b)RT/P$ e $V_a = n_a RT/P$, então $V/V_a = (n_a + n_b)/n_a = 1/x_a$. De forma semelhante, $V/V_b = 1/x_b$. Substituindo em (3.32) e utilizando $\ln (1/x_a) = \ln 1 - \ln x_a = -\ln x_a$, obtemos

$$\Delta_{\text{mis}} S = -n_a R \ln x_a - n_b R \ln x_b \qquad \text{gases perfeitos, } T \text{ e } P \text{ constantes} \tag{3.33}$$

onde "mis" significa mistura e x_a e x_b são as frações molares dos gases na mistura. Observe que $\Delta_{\text{mis}} S$ é positivo para gases perfeitos.

O termo "entropia de mistura" para $\Delta_{\text{mis}} S$ em (3.33) talvez seja confuso, pois a variação de entropia provém inteiramente da variação de volume de cada gás (etapa 1) e é zero para a mistura reversível (etapa 2). Como ΔS é zero para a etapa 2, a entropia da mistura na Fig. 3.9*c* é igual à entropia do sistema na Fig. 3.9*a*. Em outras palavras, *a entropia de uma mistura de gases perfeitos é igual à soma das entropias que cada gás puro teria se sozinho ocupasse o volume da mistura à temperatura da mistura.* Observe que a Eq. (3.33) pode ser obtida somando-se os resultados da aplicação de (3.30), com $T_2 = T_1$, a cada gás.

A Eq. (3.33) aplica-se somente quando a e b são gases diferentes. Se eles forem idênticos, então a "mistura" a T e P constante corresponde a nenhuma mudança de estado, e $\Delta S = 0$.

Os exemplos precedentes mostram que os seguintes processos aumentam a entropia de uma substância: aquecimento, fusão de um sólido, vaporização de um líquido ou sólido, aumento do volume de um gás (inclusive o caso da mistura de gases).

Resumo

Para calcular $\Delta S \equiv S_2 - S_1$, imaginamos um caminho reversível que vai do estado 1 para o estado 2 e usamos $\Delta S = \int_1^2 (1/T)\, dq_{\text{rev}}$. Se T é constante, então $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$. Se T não é

constante, utilizamos uma expressão para dq_{rev} para avaliar a integral; por exemplo, $dq_{rev} = C_P\, dT$ para um processo a pressão constante ou $dq_{rev} = dU - dw_{rev} = C_V\, dT + (nRT/V)\, dV$ para um gás perfeito.

Alunos desesperados memorizarão as Eqs. (3.23), (3.24), (3.25), (3.27), (3.28), (3.30), (3.32) e (3.33). Porém tal comportamento desesperado geralmente leva a confusão, erro e falha, porque é difícil manter na memória tantas equações e é difícil saber ao certo qual equação combina com qual situação. Em vez disso, aprenda somente a equação $\Delta S = \int_1^2 (1/T)\, dq_{rev}$, e comece esta equação marcada com asterisco para determinar ΔS para um processo reversível. Para avaliar essa integral, ou fazemos algo com $1/T$ ou algo com dq_{rev}. Para um processo isotérmico reversível (inclusive mudanças de fase reversíveis), tiramos $1/T$ da integral. Para um aquecimento a pressão constante sem uma mudança de fase, usamos $C_P = dq_P/dT$ para escrever $dq = C_P\, dT$ e, então, integramos (C_P/T). Para um processo em um gás ideal, utilizamos a primeira lei para escrever $dq = dU - dw = C_V\, dT + P\, dV$, substituímos isto na equação de ΔS, usamos $PV = nRT$ para expressar P/T como uma função de V, e integramos. A Eq. (3.32) para a mistura de gases perfeitos a T e P constantes pode ser determinada somando-se as variações de entropia para uma mudança de volume de cada gás perfeito.

3.5 ENTROPIA, REVERSIBILIDADE E IRREVERSIBILIDADE

Na Seção 3.4, calculamos ΔS para o *sistema* em vários processos. Na presente seção vamos considerar a variação de entropia total que ocorre em um processo; isto é, vamos examinar a soma das variações de entropia no sistema e nas vizinhanças: $\Delta S_{sist} + \Delta S_{viz}$. Chamamos a esta soma de variação de entropia do universo:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} \qquad (3.34)^*$$

onde o subscrito univ significa universo. Nesse ponto, "universo" refere-se ao sistema mais as partes do mundo que podem interagir com o sistema. Se as conclusões da presente seção a respeito de ΔS_{univ} se aplicam ou não ao universo inteiro em um sentido cósmico, serão consideradas na Seção 3.8. Examinaremos ΔS_{univ} separadamente para processos reversíveis e processos irreversíveis.

Processos Reversíveis

Em um processo reversível, qualquer fluxo de calor entre sistema e vizinhanças deve ocorrer sem qualquer diferença finita de temperatura; caso contrário, o fluxo de calor seria irreversível. Seja dq_{rev} o fluxo de calor que entra no sistema vindo das vizinhanças durante uma parte infinitesimal do processo reversível. O fluxo de calor correspondente para as vizinhanças é $-dq_{rev}$. Temos

$$dS_{univ} = dS_{sis} + dS_{viz} = \frac{dq_{rev}}{T_{sis}} + \frac{-dq_{rev}}{T_{viz}} = \frac{dq_{rev}}{T_{sis}} - \frac{dq_{rev}}{T_{sis}} = 0$$

A integração dá

$$\Delta S_{univ} = 0 \qquad \text{processo reversível} \qquad (3.35)$$

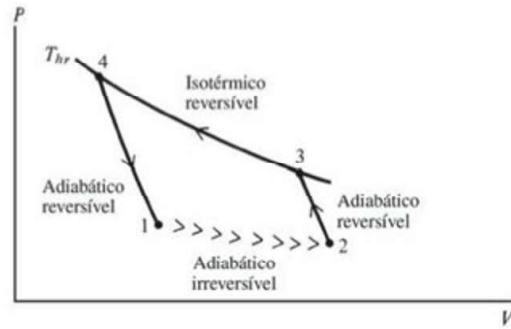
Embora S_{sis} e S_{viz} possam ambas variar em um processo reversível, $S_{sis} + S_{viz} = S_{univ}$ *fica inalterada em um processo reversível.*

Processos Irreversíveis

Primeiramente consideramos o caso especial de um processo irreversível *adiabático* em um sistema fechado. Esse caso especial levará ao resultado geral desejado. Imagine o sistema indo do estado 1 para o estado 2 em um processo adiabático irreversível. As setas desconectadas de 1 para 2 na Fig. 3.10 indicam a irreversibilidade e o fato de que um processo irreversível não pode, em geral, ser representado em um diagrama P-V, uma vez que geralmente envolve estados de não equilíbrio.

Para avaliar $S_2 - S_1 = \Delta S_{sis}$, ligamos os estados 1 e 2 pelo seguinte caminho reversível. A partir do estado 2, realizamos trabalho adiabática e reversivelmente sobre o sistema aumentando

Figura 3.10

Caminhos irreversíveis e reversíveis entre os estados 1 e 2.

sua temperatura para T_{hr}, a temperatura de um certo reservatório de calor. Isso leva o sistema ao estado 3. Da Eq. (3.23), ΔS é zero para um processo adiabático reversível. Portanto, $S_3 = S_2$. (Como sempre, as funções de estado referem-se ao sistema a menos que especificado o contrário. Assim, S_3 e S_2 são as entropias do sistema nos estados 3 e 2.) Em seguida, fornecemos ou retiramos calor $q_{3\to4}$, isotérmica e reversivelmente à temperatura T_{hr}, suficiente para tornar a entropia do sistema igual a S_1. Isso leva o sistema ao estado 4 com $S_4 = S_1$. ($q_{3\to4}$ é positivo se o calor flui para dentro do sistema vindo do reservatório durante o processo $3 \to 4$, e negativo se o calor flui para fora do sistema e entra no reservatório durante $3 \to 4$.) Temos

$$S_4 - S_3 = \int_3^4 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T_{hr}}\int_3^4 dq_{\text{rev}} = \frac{q_{3\to4}}{T_{hr}}$$

Uma vez que os estados 4 e 1 têm a mesma entropia, eles ficam sobre uma curva de S constante, uma *isentrópica*. O que é uma isentrópica? Para uma isentrópica, $dS = 0 = dq_{\text{rev}}/T$, então $dq_{\text{rev}} = 0$; uma isentrópica é uma adiabática reversível. Portanto, para ir de 4 para 1 realizamos um processo adiabático reversível (com o sistema realizando trabalho sobre as vizinhanças). Como S é uma função de estado, temos para o ciclo $1\to 2 \to 3 \to 4 \to 1$

$$0 = \oint dS_{\text{sis}} = (S_2 - S_1) + (S_3 - S_2) + (S_4 - S_3) + (S_1 - S_4)$$

$$\oint dS_{\text{sis}} = (S_2 - S_1) + 0 + q_{3\to4}/T_{hr} + 0 = 0$$

$$S_2 - S_1 = -q_{3\to4}/T_{hr}$$

O sinal de $S_2 - S_1$ é, desse modo, o mesmo que o sinal de $-q_{3\to4}$. Temos para o ciclo

$$\oint dU = 0 = \oint(dq + dw) = q_{3\to4} + w$$

O trabalho realizado sobre o sistema no ciclo é, dessa forma, $w = -q_{3\to4}$. O trabalho realizado pelo sistema sobre as vizinhanças é $-w = q_{3\to4}$. Suponha que $q_{3\to4}$ é positivo. Então, o trabalho $-w$ realizado sobre as vizinhanças é positivo, e teríamos um ciclo ($1\to 2 \to 3 \to 4 \to 1$), cujo único efeito é a extração de calor $q_{3\to4}$ de um reservatório e sua completa conversão em trabalho $-w = q_{3\to4} > 0$. Esse ciclo é impossível, pois ele viola a segunda lei. Portanto, $q_{3\to4}$ não pode ser positivo: $q_{3\to4} \le 0$. Portanto,

$$S_2 - S_1 = -q_{3\to4}/T_{hr} \ge 0 \tag{3.36}$$

Agora reforçamos tal resultado mostrando que $S_2 - S_1 = 0$ pode ser rejeitado. Para tal, considere a natureza dos processos reversíveis e irreversíveis. Em um processo reversível, podemos inverter o curso de um processo através de mudanças infinitesimais. Quando o processo é invertido, tanto sistema *quanto* vizinhanças são restaurados aos seus estados originais; isto é, o universo é restaurado a seu estado original. Em um processo irreversível, o universo não consegue ser restaurado a seu estado original. Agora suponha que $S_2 - S_1 = 0$. Então, $q_{3\to4}$, que é igual a $-T_{hr}(S_2 - S_1)$, seria zero. Também w, que é igual a $-q_{3\to4}$, seria zero. (Os pontos 3 e 4 coincidiriam.) Depois do processo irreversível $1 \to 2$, o caminho $2 \to 3 \to 4 \to 1$ restaura o sistema ao estado 1. Além disso, uma vez que $q = 0 = w$ para o ciclo $1\to 2$

$\rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$, este ciclo não teria qualquer efeito líquido sobre as vizinhanças, e ao final do ciclo as vizinhanças seriam restauradas ao seu estado original. Assim, poderíamos restaurar o universo (sistema + vizinhanças) ao seu estado original. Mas, por hipótese, o processo 1 $\rightarrow$ 2 é irreversível, e, então, o universo não consegue ser restaurado ao seu estado original depois de ocorrido esse processo. Portanto, $S_2 - S_1$ não pode ser zero. A Eq. (3.36) agora nos diz que $S_2 - S_1$ deve ser positivo.

Provamos que *a entropia de um sistema fechado deve aumentar em um processo adiabático irreversível*:

$$\Delta S_{sis} > 0 \qquad \text{processo adiabático irreversível, sistema fechado} \qquad (3.37)$$

Um caso especial desse resultado é importante. Um sistema isolado é necessariamente fechado e qualquer processo em um sistema isolado deve ser adiabático (pois nenhum calor consegue fluir entre o sistema isolado e suas vizinhanças). Portanto, (3.37) se aplica, e *a entropia de um sistema isolado deve aumentar em qualquer processo irreversível*:

$$\Delta S_{sis} > 0 \qquad \text{processo irreversível, sistema isolado} \qquad (3.38)$$

Agora consideremos $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz}$ para um processo irreversível. Como desejamos examinar o efeito em S_{univ} de apenas uma interação entre o sistema e suas vizinhanças, temos que considerar que, durante o processo irreversível, as vizinhanças interagem somente com o sistema e não com qualquer outra parte do mundo. Sendo assim, pela duração do processo irreversível podemos considerar o sistema mais suas vizinhanças (sis + viz) como formando um sistema isolado. A Eq. (3.38) então dá $\Delta S_{sis+viz} \equiv \Delta S_{univ} > 0$ para um processo irreversível. Demonstramos que S_{univ} *aumenta em um processo irreversível*:

$$\Delta S_{univ} > 0 \qquad \text{processo irreversível} \qquad (3.39)$$

onde ΔS_{univ} é a soma das variações de entropia do sistema e vizinhanças.

Anteriormente mostramos $\Delta S_{univ} = 0$ para um processo reversível. Portanto,

$$\Delta S_{univ} \geq 0 \qquad \textbf{(3.40)*}$$

dependendo se o processo é reversível ou irreversível. A energia não pode ser criada ou destruída. A entropia pode ser criada, mas não destruída.

A afirmativa de que

dq_{rev}/T é a diferencial de uma função de estado S que tem a propriedade $\Delta S_{univ} \geq 0$ para todo processo

pode ser considerada como uma terceira formulação da segunda lei da termodinâmica, equivalente aos enunciados de Kelvin-Planck e de Clausius. (Veja Probl. 3.23.)

Mostramos (como uma dedução do enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei) que S_{univ} *aumenta para um processo irreversível e permanece o mesmo para um processo reversível*. Um processo reversível é uma idealização que geralmente não consegue ser atingida precisamente em processos reais. Praticamente todos os processos reais são irreversíveis devido a fenômenos tais como atrito, falta de equilíbrio térmico preciso, pequenas quantidades de turbulência e misturação irreversível; veja *Zemanksy e Dittman*, Capítulo. 7, para uma discussão completa. Como praticamente todos os processos reais são irreversíveis, podemos dizer, como uma dedução da segunda lei, que S_{univ} está continuamente aumentando com o tempo. Veja Seção 3.8 para comentários sobre essa afirmativa.

Entropia e Equilíbrio

A Eq. (3.38) mostra que, para qualquer processo irreversível que ocorre em um sistema isolado, ΔS é positivo. Como todos os processos reais são irreversíveis, quando processos estão ocorrendo em um sistema isolado sua entropia está aumentando. Processos irreversíveis (misturação, reação química, fluxo de calor de corpos quentes para corpos frios etc.) acompanhados de um aumento de S continuarão a ocorrer no sistema isolado até S ter atingido seu valor máximo possível sujeito às restrições impostas sobre o sistema. Por exemplo, o Probl. 3.19 mostra que o fluxo de calor de um corpo quente para um corpo frio é acompanhado de um aumento da entropia. Por conseguinte, se duas partes de um sistema isolado estão em tempe-

raturas diferentes, o calor fluirá da parte quente para a parte fria até as temperaturas das duas partes se igualarem, e essa equalização de temperaturas faz com que a entropia do sistema alcance o valor máximo. Quando a entropia do sistema isolado atinge o valor máximo, as coisas cessam de acontecer em uma escala macroscópica, porque quaisquer outros processos só conseguem diminuir S, o que violaria a segunda lei. Por definição, o sistema isolado atingiu o equilíbrio, quando então os processos deixam de ocorrer. Portanto, (Fig. 3.11):

Figura 3.11

A entropia de um sistema isolado é máxima no equilíbrio.

O equilíbrio termodinâmico em um sistema isolado é atingido quando a entropia do sistema atinge o valor máximo.

O equilíbrio termodinâmico em sistemas não isolados é discutido no Capítulo 4.

A termodinâmica não diz nada a respeito da *velocidade* com que o equilíbrio é atingido. Uma mistura isolada de H_2 e O_2, à temperatura ambiente, permanecerá inalterada na ausência de um catalisador. No entanto, o sistema não está em um estado de equilíbrio termodinâmico verdadeiro. Quando é introduzido um catalisador, os gases reagem produzindo H_2O, com um aumento da entropia. Da mesma forma, o diamante é termodinamicamente instável em relação à conversão em grafita à temperatura ambiente, mas a velocidade de conversão é zero; então, ninguém precisa se preocupar com a perda de seu anel de noivado. ("Diamantes são eternos".) Pode-se até dizer que o hidrogênio puro é, em um certo sentido, termodinamicamente instável à temperatura ambiente, pois a fusão dos núcleos do hidrogênio em núcleos de hélio é acompanhada de um aumento de S_{univ}. Naturalmente, a velocidade da fusão nuclear é zero, à temperatura ambiente, e podemos ignorar completamente a possibilidade desse processo.

3.6 A ESCALA DE TEMPERATURA TERMODINÂMICA

Ao desenvolvermos a termodinâmica, estivemos utilizando a escala de temperatura de gás ideal, que é baseada nas propriedades de uma espécie particular de substância, um gás ideal. As funções de estado P, V, U e H não são definidas em termos de qualquer espécie particular de substância, e é desejável que uma propriedade fundamental como a temperatura seja definida de uma forma mais geral do que em termos de gases ideais. Lorde Kelvin mostrou que a segunda lei da termodinâmica pode ser usada para definir uma *escala de temperatura termodinâmica*, que seja independente das propriedades de qualquer espécie de substância.

Mostramos na Seção 3.2 que, para um ciclo de Carnot entre temperaturas τ_C e τ_H, a eficiência e_{rev} é independente da natureza do sistema (a substância de trabalho) e depende unicamente das temperaturas: $e_{rev} = 1 + q_C/q_H = f(\tau_C, \tau_H)$, onde τ simboliza qualquer escala de temperatura, seja ela qual for. Segue que a razão entre as quantidades de calor $-q_C/q_H$ (que é igual a $1 - e_{rev}$) é independente da natureza do sistema que sofre um ciclo de Carnot. Temos

$$-q_C/q_H = 1 - f(\tau_C, \tau_H) \equiv g(\tau_C, \tau_H) \tag{3.41}$$

onde a função g (definida como $1 - f$) depende da escolha da escala de temperatura, mas é independente da natureza do sistema. Considerando-se duas máquinas de Carnot funcionando com um reservatório em comum, pode-se mostrar que o princípio de Carnot (3.6) (que é uma consequência da segunda lei) exige que g tenha a forma

$$g(\tau_C, \tau_H) = \phi(\tau_C)/\phi(\tau_H) \tag{3.42}$$

onde ϕ (fi) é alguma função. A prova de (3.42) encontra-se esquematizada no Probl. 3.25. A Eq. (3.41) fica assim

$$-q_C/q_H = \phi(\tau_C)/\phi(\tau_H) \tag{3.43}$$

Agora utilizamos (3.43) para definir uma escala de temperatura em termos da razão $-q_C/q_H$ do ciclo de Carnot. Para fazer isso, escolhemos uma função específica para ϕ. A escolha mais simples para ϕ é "tomar a primeira potência". Essa escolha dá a *escala de temperatura termodinâmica* Θ (teta maiúsculo). As razões entre as temperaturas na escala termodinâmica são, dessa forma, definidas por

$$\frac{\Theta_C}{\Theta_H} \equiv \frac{-q_C}{q_H} \tag{3.44}$$

A Eq. (3.44) fixa apenas a razão Θ_C/Θ_H. Completamos a definição da escala Θ escolhendo a temperatura do ponto triplo da água como $\Theta_{tr} = 273{,}16°$.

Para medir a temperatura termodinâmica Θ de um corpo arbitrário, nós o utilizamos como um dos reservatórios de calor em um ciclo de Carnot e usamos um corpo composto de água em seu ponto triplo como o segundo reservatório. Em seguida, submetemos qualquer sistema a um ciclo de Carnot entre esses dois reservatórios e medimos o calor q trocado com o reservatório a Θ e o calor q_{tr} trocado com o reservatório a 273, 16°. A temperatura termodinâmica Θ *é*, então, calculada a partir de (3.44) como

$$\Theta = 273{,}16° \frac{|q|}{|q_{tr}|} \tag{3.45}$$

Uma vez que a razão entre as quantidades de calor em (3.45) é independente da natureza do sistema que opera no ciclo de Carnot, a escala Θ não depende das propriedades de qualquer espécie de substância.

Como a escala termodinâmica Θ está relacionada com a escala T de gás ideal? Provamos na Seção 3.2 que na escala de temperatura de gás ideal, $T_C/T_H = -q_C/q_H$ para qualquer sistema que sofre um ciclo de Carnot; veja a Eq. (3.16). Além disso, escolhemos a temperatura de gás ideal no ponto triplo da água como sendo 273,16 K. Portanto, para um ciclo de Carnot entre uma temperatura arbitrária T e à temperatura no ponto triplo, temos

$$T = 273{,}16 \text{ K} \frac{|q|}{|q_{tr}|} \tag{3.46}$$

onde q é o calor trocado com o reservatório na temperatura T. A comparação de (3.45) e (3.46) mostra que *a escala de temperatura de gás ideal e a escala de temperatura termodinâmica são numericamente idênticas*. Daqui por diante utilizaremos o mesmo símbolo T para as duas escalas. A escala termodinâmica é a escala fundamental da ciência, mas para fins de conveniência prática são usadas mais medições extrapoladas de gases do que medições do ciclo de Carnot para medir temperaturas de forma exata.

3.7 O QUE É ENTROPIA?

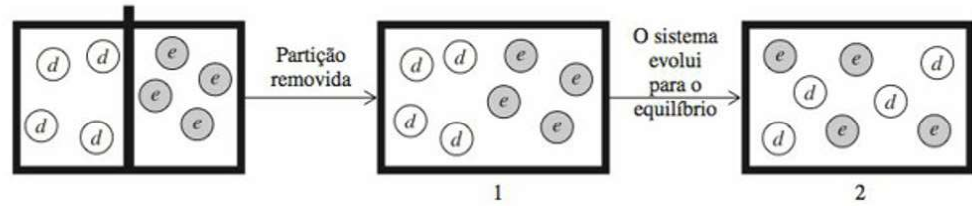
Cada uma das três primeiras leis da termodinâmica leva à existência de uma função de estado. A lei zero leva à temperatura. A primeira lei leva à energia interna. A segunda lei conduz à entropia. Não é função da termodinâmica, que se trata de uma ciência macroscópica, explicar a natureza microscópica dessas funções de estado. A termodinâmica só precisa nos dizer como medir T, ΔU e ΔS. Não obstante, é bom que se tenha uma visão molecular das funções de estado termodinâmicas macroscópicas.

A temperatura é facilmente interpretada como algum tipo de medida da energia molecular média. A energia interna é interpretada como a energia molecular total. Muito embora tenhamos demonstrado como calcular ΔS para vários processos, o leitor pode sentir-se frustrado por não ter um quadro claro da natureza física da entropia. Embora a entropia não seja um conceito tão fácil de entender como temperatura ou energia interna, temos uma certa compreensão de sua natureza física.

Interpretação Molecular da Entropia

Vimos na Seção 3.5 que a entropia S de um sistema isolado atinge o valor máximo no equilíbrio. Portanto, agora perguntamos: O que mais atinge o valor máximo no equilíbrio? Em outras palavras, o que realmente determina a posição de equilíbrio de um sistema termodinâmico isolado? Para responder a isso, considere um exemplo simples: a mistura de volumes iguais de dois gases perfeitos inertes diferentes d e e, a temperatura e pressão constantes, em um sistema isolado (Fig. 3.12). O movimento das moléculas dos gases é completamente aleatório e as moléculas não interagem umas com as outras. O que, então, torna 2, na Fig. 3.12, o estado de equilíbrio e 1 um estado de não equilíbrio? Por que a passagem do estado não misturado 1 para o estado misturado 2 é irreversível? (A partir de 2, um sistema isolado nunca voltará a 1.)

Figura 3.12

Mistura irreversível de gases perfeitos a T e P constantes.

Claramente, a resposta é *probabilidade*. Se as moléculas se movem ao acaso, qualquer molécula d tem 50% de chance de estar na metade esquerda do recipiente. A probabilidade de todas as moléculas d estarem no lado esquerdo e todas as moléculas e no lado direito (estado 1) é extremamente pequena. A distribuição mais provável tem moléculas d e e igualmente distribuídas entre as duas metades do recipiente (estado 2). Uma analogia com a distribuição espacial de 1 mol de moléculas d seria jogar uma moeda 6×10^{23} vezes. A chance de obter 6×10^{23} "caras" é extremamente pequena. O resultado mais provável é 3×10^{23} "caras" e 3×10^{23} "coroas", e somente resultados com uma proporção de "caras" e "coroas" quase iguais têm probabilidades significativas. O máximo da probabilidade é extremamente fixado em 50% de "caras". (Por exemplo, a Fig. 3.13 ilustra as probabilidades de se obter vários números de "caras" para 10 jogadas de uma moeda e para 100 jogadas. À medida que o número de jogadas aumenta, a probabilidade de desvios significativos de 50% de "caras" diminui.) De maneira semelhante, qualquer distribuição espacial das moléculas d que seja significativamente diferente de 50% de d em cada recipiente tem uma probabilidade extremamente pequena devido ao grande número de moléculas d; o mesmo ocorre para as moléculas e.

Parece claro que *o estado termodinâmico de equilíbrio de um sistema isolado é o estado mais provável*. O aumento de S à medida que um sistema isolado avança em direção ao equilíbrio está diretamente relacionado com o fato de o sistema ir de um estado de baixa probabilidade para um de alta probabilidade. Por esse motivo, postulamos que a entropia S de um sistema é uma função da probabilidade p do estado termodinâmico do sistema:

$$S = f(p) \tag{3.47}$$

Figura 3.13

Probabilidades para vários números de "caras" quando uma moeda é jogada 10 vezes e 100 vezes.

Surpreendentemente, somente o uso do fato de a entropia ser uma função de estado extensiva permite-nos determinar a função f em nosso postulado (3.47). Para fazer isso, consideramos um sistema composto por duas partes independentes e não interativas, 1 e 2, separadas por uma parede adiabática impermeável e rígida que evita o fluxo de calor, trabalho e matéria entre elas. A entropia é uma propriedade extensiva, então a entropia do sistema composto $1 + 2$ é $S_{1+2} = S_1 + S_2$, onde S_1 e S_2 são as entropias das partes 1 e 2. A substituição de (3.47) nessa equação dá

$$h(p_{1+2}) = f(p_1) + g(p_2) \tag{3.48}$$

onde f, g e h são três funções. Como os sistemas 1, 2 e $1 + 2$ não são idênticos, as funções f, g e h não são necessariamente idênticas. Qual é a relação entre a probabilidade p_{1+2} do estado termodinâmico do sistema composto e as probabilidades p_1 e p_2 dos estados das partes 1 e 2? A probabilidade de que dois eventos independentes aconteçam é dada pela teoria da probabilidade como o produto das probabilidades para cada evento. Por exemplo, a probabilidade de se obter duas "caras" quando duas moedas são jogadas é de $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$. Uma vez que as partes 1 e 2 se comportam independentemente uma da outra, temos $p_{1+2} = p_1 p_2$. Logo, a Eq. (3.48) fica

$$h(p_1 p_2) = f(p_1) + g(p_2) \tag{3.49}$$

Nossa tarefa é determinar as funções que satisfazem a

$$h(xy) = f(x) + g(y) \tag{3.50}$$

Antes de prosseguir a leitura, você pode tentar imaginar uma solução para h.

Não é difícil provar que a única maneira de satisfazer (3.50) é com funções logarítmicas. O Probl. 14.54 mostra que as funções em (3.50) têm que ser

$$f(x) = k \ln x + a, \qquad g(y) = k \ln y + b, \qquad h(xy) = k \ln (xy) + c \tag{3.51}$$

onde k é uma constante e a, b e c são constantes, tal que $c = a + b$. A constante k tem que ser a mesma para todos os sistemas [caso contrário, (3.50) não seria satisfeita], mas a constante aditiva (a, b, ou c) difere para sistemas diferentes.

Como postulamos $S = f(p)$ na Eq. (3.47), temos a partir de (3.51) que

$$S = k \ln p + a \tag{3.52}$$

onde k e a são constantes e p é a probabilidade do estado termodinâmico do sistema. Como a segunda lei nos permite calcular apenas *variações* de entropia, não podemos usar a termodinâmica para determinar a. No entanto, podemos avaliar k como se segue.

Considere novamente a mistura espontânea de volumes iguais de dois gases perfeitos diferentes (Fig. 3.12). O estado 1 é o estado não misturado do desenho do meio da Fig. 3.12, e o estado 2 é o estado misturado. A Eq. (3.52) dá para o processo 1 → 2:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln p_2 + a - k \ln p_1 - a$$

$$S_2 - S_1 = k \ln (p_2/p_1) \tag{3.53}$$

(Não confunda as probabilidades p_1 e p_2 com pressões.) Queremos p_2/p_1. A probabilidade de qualquer molécula d particular estar na metade esquerda do recipiente é $\frac{1}{2}$. Como as moléculas dos gases perfeitos movem-se independentemente umas das outras, a probabilidade de que todas as moléculas d estejam na metade esquerda do recipiente é o produto das probabilidades independentes para cada molécula d, a saber, $(\frac{1}{2})^{N_d}$, onde N_d é o número de moléculas d. Da mesma maneira, a probabilidade de todas as moléculas e estarem na metade direita do recipiente é $(\frac{1}{2})^{N_e}$. Uma vez que as moléculas d e e se movem independentemente, a probabilidade simultânea de todas as moléculas d estarem na metade esquerda da caixa e todas as moléculas e estarem na metade direita é o produto das duas probabilidades separadas, a saber,

$$p_1 = (\tfrac{1}{2})^{N_d}(\tfrac{1}{2})^{N_e} = (\tfrac{1}{2})^{N_d+N_e} = (\tfrac{1}{2})^{2N_d} \tag{3.54}$$

uma vez que $N_d = N_e$. (Consideramos volumes iguais de d e e nas mesmas T e P.)

O estado 2 é o estado termodinâmico em que, dentro dos limites da medição macroscópica, os gases d e e estão uniformemente distribuídos pelo recipiente. Conforme se observou, a probabilidade de afastamento de uma distribuição uniforme, que seja grande o bastante para ser diretamente detectável, é mínima por causa do grande número de moléculas que compõem o sistema. Portanto, a probabilidade do estado final 2 é apenas "infinitesimalmente" menor que um e pode ser considerado como um: $p_2 = 1$. Assim, para a mistura, (3.53) e (3.54) dão

$$S_2 - S_1 = k \ln (1/p_1) = k \ln 2^{2N_d} = 2N_d k \ln 2 \tag{3.55}$$

No entanto, na Seção 3.4 utilizamos a termodinâmica para calcular ΔS para a mistura irreversível de dois gases perfeitos, a T e P constantes; a Eq. (3.33) com frações molares iguais a $\frac{1}{2}$ dá

$$S_2 - S_1 = 2n_d R \ln 2 \tag{3.56}$$

Igualando o ΔS termodinâmico de (3.56) ao ΔS da mecânica estatística de (3.55), obtemos $n_d R = N_d k$ e $k = Rn_d/N_d = R/N_A$, onde $N_A = N_d/n_d$ [Eq. (1.5)] é o número de Avogadro. Assim,

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8{,}314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1{,}38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \tag{3.57}$$

Avaliamos k na fórmula da mecânica estatística $S = k \ln p + a$. A constante física fundamental k, chamada de **constante de Boltzmann**, desempenha um papel primordial na mecânica estatística. A associação entre entropia e probabilidade foi reconhecida pela primeira vez nos anos 1870 pelo físico Ludwig Boltzmann. A aplicação de $S = k \ln p + a$ a situações mais complicadas do que a mistura de gases perfeitos requer conhecimento de mecânica quântica e estatística. No Capítulo 21 vamos obter uma equação que expressa a entropia de um sistema em termos de seus níveis de energia dados pela mecânica quântica. No momento, nossa conclusão principal é de que a *entropia é uma medida da probabilidade de um estado*. A menos de uma constante aditiva, a entropia é proporcional ao logaritmo da probabilidade do estado termodinâmico.

Na Eq. (3.52) lê-se $S = (R/N_A) \ln p + a$. Essa relação é válida para qualquer sistema, não apenas um gás ideal. O aparecimento de R nessa equação geral mostra que a constante R é mais universal e fundamental do que se poderia suspeitar a partir do seu aparecimento inicial na lei do gás ideal. (O mesmo é verdade para a temperatura absoluta T de gás ideal.) Veremos no Capítulo 21 que R/N_A, a constante dos gases por molécula (constante de Boltzmann), ocorre nas equações fundamentais que regem a distribuição de moléculas entre níveis de energia e sistemas termodinâmicos entre estados quânticos.

Estados desordenados geralmente têm probabilidades maiores do que estados ordenados. Por exemplo, na mistura de dois gases, o estado misturado desordenado é muito mais provável do que o estado não misturado ordenado. Assim, frequentemente se diz que a entropia é a medida da *desordem* molecular de um estado. Aumentar a entropia significa aumentar a desordem molecular. No entanto, ordem e desordem são conceitos subjetivos, ao passo que probabilidade é um conceito quantitativo preciso. Desse modo, é preferível relacionar S com probabilidade em vez de com a desordem.

Na mistura de dois gases diferentes, a associação entre probabilidade e entropia é clara. Examinemos alguns outros processos. Se duas partes de um sistema estão em temperaturas diferentes, o calor flui espontânea e irreversivelmente entre as duas partes, acompanhado de um aumento da entropia. Como a probabilidade está envolvida aqui? O fluxo de calor ocorre via colisões entre moléculas da parte quente com moléculas da parte fria. Nessas colisões, é mais provável que as moléculas de alta energia da parte quente percam parte de sua energia para as moléculas de baixa energia da parte fria do que acontecer o inverso. Sendo assim, a energia interna é transferida do corpo quente para o frio até ser atingido o equilíbrio térmico, quando é igualmente provável para as colisões moleculares transferir energia de uma parte para a segunda parte ou vice-versa. É, portanto, mais provável que as energias translacionais, vibracionais e rotacionais moleculares internas sejam distribuídas entre as duas partes do sistema do que haver um excesso dessa energia em uma das partes.

Agora considere uma mistura reacional isolada dos gases H_2, Br_2 e HBr. Durante as colisões moleculares podem ocorrer transferências de energia, quebrando ligações e permitindo a formação de novas espécies químicas. Haverá uma probabilidade para cada resultado possível de cada possível espécie de colisão, e essas probabilidades, juntamente com o número de moléculas de cada espécie presente, determinam se há ou não uma reação líquida produzindo mais HBr ou mais H_2 e Br_2. Quando é atingido o equilíbrio, o sistema alcança a mais provável das distribuições das espécies presentes nos níveis de energia acessíveis do H_2, Br_2 e HBr.

Esses dois últimos exemplos indicam que a entropia está relacionada com a distribuição ou dispersão da energia entre os níveis de energia molecular disponíveis. A energia total de um sistema isolado é conservada, e é a *distribuição* de energia (que está relacionada com a entropia) que determina a direção da espontaneidade. A posição de equilíbrio corresponde à distribuição mais provável de energia.

Veremos na Seção 21.6 que quanto maior o número de níveis de energia que têm ocupação significativa, maior a entropia. Aumentar a energia de um sistema (por exemplo, através de aquecimento) aumentará sua entropia, pois esta permite que níveis de energia superiores sejam significativamente ocupados, aumentando, portanto, o número de níveis ocupados. Acontece que aumentar o volume de um sistema mantendo a energia constante também permite que mais níveis de energia sejam ocupados, pois diminui o valor da energia de muitos dos níveis de energia. (Na discussão anterior, o termo "níveis de energia" deve ser substituído por "estados quânticos", mas não vamos nos preocupar com isso agora.)

O endereço da internet http://entropysite.oxy.edu contém diversos artigos (em inglês) com críticas a respeito da interpretação do aumento da entropia pelo aumento de desordem e estimula a interpretação pelo aumento da dispersão de energia.

Flutuações

Qual o esclarecimento que a presente discussão lança sobre a segunda lei da termodinâmica, que pode ser formulada como $\Delta S \geq 0$ para um sistema isolado (onde $dS = dq_{rev}/T$)? O motivo de S aumentar é porque um sistema isolado tende a ir para um estado de maior probabilidade. *No entanto*, não é absolutamente impossível para um sistema isolado macroscópico ir espontaneamente para um estado de menor probabilidade, mas tal ocorrência é altamen-

te improvável. Assim, a segunda lei é apenas uma lei de probabilidade. Existe uma chance extremamente pequena, mas não nula, de que possa ser violada. Por exemplo, existe uma possibilidade de observar a separação espontânea de dois gases misturados, mas, devido ao enorme número de moléculas presentes, a probabilidade de isso acontecer é fantasticamente pequena. Há uma probabilidade extremamente reduzida de que os movimentos aleatórios de moléculas de oxigênio no ar ao seu redor levem todas elas para um dos cantos da sala, causando sua morte por falta de oxigênio, mas essa possibilidade não deve tirar seu sono. A mistura de gases é irreversível porque o estado misturado é muitíssimo mais provável do que qualquer estado com separação significativa.

Para demonstrar a probabilidade extremamente pequena de desvios macroscópicos significativos da segunda lei, considere o estado misturado da Fig. 3.12. Seja $N_d = 0{,}6 \times 10^{24}$ moléculas do gás perfeito d distribuídas entre os dois volumes iguais. A distribuição mais provável é aquela com $0{,}3 \times 10^{24}$ moléculas de d em cada metade do recipiente e, de maneira semelhante, para as moléculas e. (Por simplicidade, vamos considerar apenas a distribuição das moléculas d, mas a mesma consideração se aplica às moléculas e.) A probabilidade de cada molécula d estar na metade esquerda do recipiente é $\frac{1}{2}$.

A teoria da probabilidade (*Sokolnikoff* e *Redheffer*, p. 645) mostra que o desvio padrão do número de moléculas d no volume esquerdo é igual a $\frac{1}{2}N_d^{1/2} = 0{,}4 \times 10^{12}$. O *desvio padrão* é uma medida do desvio típico observado a partir do valor mais provável ($0{,}3 \times 10^{24}$, nesse caso). A teoria da probabilidade mostra que quando são feitas muitas observações, 68% delas ficarão dentro de 1 desvio padrão do valor mais provável. (Essa afirmativa aplica-se sempre que a distribuição de probabilidades for normal, ou gaussiana. A distribuição gaussiana é a familiar curva em forma de sino na parte esquerda da Fig. 17.18.)

Em nosso exemplo, podemos esperar que em 68% do tempo o número de moléculas d no volume esquerdo ficará na faixa de $0{,}3 \times 10^{24} \pm 0{,}4 \times 10^{12}$. Ainda que o desvio padrão de $0{,}4 \times 10^{12}$ moléculas seja um número muito grande de moléculas, é insignificante se comparado com o número total de moléculas de d no volume esquerdo, $0{,}3 \times 10^{24}$. Um desvio de $0{,}4 \times 10^{12}$ em $0{,}3 \times 10^{24}$ significa uma flutuação da densidade de moléculas do gás de 1 molécula em 10^{12}, que é muitíssimo pequena para ser diretamente detectada experimentalmente. Uma flutuação da densidade diretamente mensurável poderia ser 1 parte em 10^6, ou $0{,}3 \times 10^{18}$ moléculas em $0{,}3 \times 10^{24}$. Esta é uma flutuação de cerca de 10^6 desvios padrões. A probabilidade de uma flutuação tão grande ou maior é determinada (Probl. 3.26) como sendo aproximadamente $1/10^{200.000.000.000}$. A idade do universo é cerca de 10^{10} anos. Se medíssemos a densidade de moléculas na amostra de gás uma vez a cada segundo, levaria (Probl. 3.27) cerca de

$$\frac{0{,}7 \times 10^{200.000.000.000}}{3 \times 10^7} \approx 10^{200.000.000.000} \tag{3.58}$$

anos de medição para a probabilidade de encontrar uma flutuação de densidade detectável de 1 parte em 10^6 chegar a 50%. Para todos os fins práticos, tal flutuação em um sistema macroscópico é "impossível".

A teoria da probabilidade mostra que podemos esperar que flutuações acerca da densidade de moléculas no equilíbrio sejam da ordem de $\sqrt{N}$, onde N é o número de moléculas por unidade de volume. Essas flutuações correspondem a flutuações contínuas da entropia em torno de seu valor de equilíbrio. Elas geralmente não são observáveis para sistemas de dimensão macroscópica, mas podem ser detectadas em situações especiais (veja a seguir). Se um sistema tivesse 100 moléculas, obteríamos flutuações de cerca de 10 delas, que é uma flutuação de 10%, facilmente detectável. Um sistema de 10^6 moléculas apresentaria flutuações de 0,1%, o que ainda é significativo. Para 10^{12} moléculas ($\approx 10^{-12}$ mol), as flutuações são de 1 parte por milhão, o que talvez seja o limite detectável. A validade da segunda lei é limitada a sistemas em que N é grande o bastante para tornar as flutuações essencialmente indetectáveis.

Em certas situações, as flutuações em torno do equilíbrio são observáveis experimentalmente. Por exemplo, pequeníssimas (mas ainda macroscópicas) partículas de poeira ou partículas coloidais suspensas em um fluido e observadas através de um microscópio apresentam um movimento aleatório incessante (Fig. 3.14), denominado **movimento browniano** (após

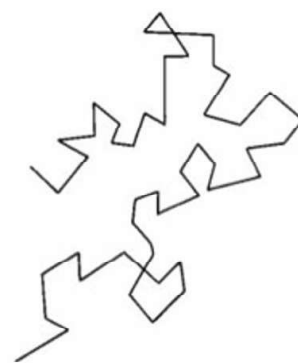



Figura 3.14

Uma partícula sujeita ao movimento browniano.

sua descoberta pelo botânico Robert Brown). Esses movimentos são devidos a colisões com as moléculas do fluido. Se a pressão do fluido sobre todas as partes da partícula coloidal fosse sempre a mesma, a partícula permaneceria em repouso. (Mais exatamente, ela iria para o fundo do recipiente por causa da gravidade.) No entanto, flutuações mínimas nas pressões do fluido sobre a partícula coloidal causam o movimento aleatório. Tal movimento pode ser considerado uma violação em pequena escala da segunda lei.

De forma semelhante, flutuações aleatórias de densidades eletrônicas em um resistor elétrico produzem pequeníssimas correntes internas, as quais, quando amplificadas, dão o "ruído", que sempre está presente em um circuito eletrônico. Esse ruído limita o tamanho de um sinal eletrônico detectável, uma vez que a amplificação do sinal também o amplifica.

Em 1993, diversos pesquisadores obtiveram o *teorema da flutuação*, que dá a probabilidade de a segunda lei ser violada em um sistema muito pequeno. O teorema da flutuação foi constatado em um experimento que observava os movimentos de partículas de látex coloidal de 6300 nm de diâmetro suspensas em água e sujeitas a forças muito pequenas devido a um feixe de laser [G. M. Wang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 050601 (2002)].

As flutuações térmicas impõem limitações sobre as operações de máquinas e motores propostos em nanoescala. Máquinas moleculares em células biológicas operam em nível de nanoescala e, assim, estão sujeitas a grandes flutuações térmicas. Portanto, "muitos processos celulares centrais, tais como síntese de proteínas, geração de energia e catálise são inerentemente ruidosos. Um dos fatos notáveis e ainda pouco compreendidos dos sistemas biológicos complexos é que, de algum modo, a célula consegue coordenar esses processos ruidosos. Como a célula é capaz de coordenar todos esses processos nos quais os sinais ficam essencialmente mascarados pelo ruído é um dos fatos notáveis dos sistemas biológicos complexos que ainda não são bem compreendidos" (C. Bustamente *et al.*, arxiv.org/abs/cond-mat/0511629).

A percepção de que a segunda lei não é uma lei absoluta, mas apenas aquela para a qual a observação de violações macroscópicas é em geral quase extremamente improvável, não precisa nos desconcertar. Muitas leis que tratam do comportamento macroscópico da matéria são, na realidade, leis estatísticas, cuja validade provém do comportamento aleatório de enormes números de moléculas. Por exemplo, em termodinâmica, nos referimos à pressão P de um sistema. A pressão que um gás exerce sobre as paredes do recipiente resulta das colisões das moléculas com as paredes. Existe uma possibilidade de que, em algum instante, as moléculas do gás possam todas estar se movendo para dentro, na direção do interior do recipiente, de forma que o gás exerça pressão zero sobre o mesmo. Da mesma forma, o movimento molecular em um dado instante pode fazer a pressão sobre algumas paredes diferir significativamente daquela sobre outras paredes. No entanto, tais situações são tão esmagadoramente improváveis que podemos, com total confiança, atribuir ao gás uma única pressão uniforme.

3.8 ENTROPIA, TEMPO E COSMOLOGIA

No processo de mistura espontânea de dois gases diferentes, as moléculas se movem de acordo com a segunda lei de Newton, $\mathbf{F} = m\, d^2\mathbf{r}/dt^2 = m\, d\mathbf{v}/dt$. Essa lei é simétrica em relação ao tempo, isto é, se t é substituído por $-t$ e $\mathbf{v}$, por $-\mathbf{v}$, a lei fica inalterada. Consequentemente, uma inversão de todos os movimentos das partículas dá um conjunto de movimentos que também é uma solução válida da equação de Newton. É, portanto, possível as moléculas se separarem espontaneamente, e essa separação não viola a lei do movimento $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$. Porém, conforme observado na seção anterior, os movimentos que correspondem a um grau detectável de separação são extremamente improváveis (ainda que não absolutamente impossíveis). Embora as leis do movimento de Newton (que regem o movimento de moléculas individuais) não selecionem uma direção do tempo, quando o comportamento de um número enorme de moléculas é considerado, a segunda lei da termodinâmica (que é uma lei estatística) nos diz que os estados de um sistema isolado com entropia inferior têm que preceder no tempo aos estados com entropia superior. A segunda lei não é simétrica para o tempo, mas seleciona a direção de tempo crescente; temos $dS/dt > 0$ para um sistema isolado; então, os sinais de dS e dt são os mesmos.

Se alguém nos mostrasse um filme de dois gases se misturando espontaneamente e, então, voltasse o filme, não veríamos quaisquer violações de $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ no processo de separação, mas a segunda lei nos diz que a exibição do filme correspondeu a como as coisas realmente acontecem. Da mesma forma, se víssemos um filme de alguém sendo espontaneamente puxado para fora de uma piscina, ao mesmo tempo em que as ondas afundam na piscina, saberíamos que estávamos vendo um filme em retrocesso. Ainda que flutuações mínimas de pressão em um fluido possam impulsionar partículas coloidais, o movimento browniano de um objeto do tamanho de uma pessoa é muitíssimo improvável de ocorrer.

A segunda lei da termodinâmica seleciona a direção do tempo crescente. O astrofísico Eddington afirmou que a "entropia é a seta do tempo". O fato de que $dS/dt > 0$ para um sistema isolado nos dá a *seta termodinâmica* do tempo. Além da seta termodinâmica, há uma *seta cosmológica* do tempo. As linhas espectrais da luz que nos alcança vinda de outras galáxias mostram comprimentos de onda que são maiores do que os correspondentes comprimentos de onda da luz proveniente de objetos em repouso (o famoso deslocamento para o vermelho). Esse deslocamento para o vermelho indica que todas as galáxias estão se afastando de nós. (O deslocamento da frequência resulta do efeito Doppler.) Assim, o universo se expande com o aumento do tempo, e tal expansão dá a seta cosmológica. Muitos físicos acreditam que as setas termodinâmica e cosmológica estão diretamente relacionadas, mas essa questão ainda está pendente. [Veja T. Gold, *Am. J. Phys.*, **30**, 403 (1962); S. F. Savitt (ed.), *Time's Arrows Today*, Cambridge University Press, 1997.]

O modelo cosmológico atualmente aceito é o modelo do Big Bang: Há muita evidência indicando que há cerca de 13,7 bilhões ($13{,}7 \times 10^9$) de anos o universo surgiu em um estado extraordinariamente denso e quente e vem se expandindo desde então. Acreditava-se anteriormente que a velocidade de expansão do universo estivesse diminuindo devido a atrações gravitacionais. Havia uma possibilidade de as atrações gravitacionais poderem, por fim, vencer a expansão, fazendo, a partir daí, com que o universo passasse a se contrair, reunindo finalmente toda a matéria outra vez. Talvez um novo Big Bang, então, iniciasse um novo ciclo de expansão e contração. Uma possibilidade alternativa era de que não houvesse matéria suficiente para evitar que a expansão continuasse para sempre.

Se o modelo cosmológico de expansão-contração cíclica estiver correto, o que acontecerá na fase de contração do universo? Se o universo retornasse a um estado essencialmente idêntico ao estado inicial que precedeu ao Big Bang, então a entropia do universo diminuiria durante a fase de contração. Essa expectativa encontra suporte adicional nos argumentos para uma conexão direta entre as setas termodinâmica e cosmológica do tempo. Mas como seria um universo com entropia decrescente? O tempo voltaria em um universo em contração? Qual é o significado da afirmativa de que "o tempo anda para trás"?

Observações astronômicas realizadas em 1998 e em anos subsequentes mostraram o espantoso fato de que a velocidade de expansão do universo está aumentando com o tempo em vez de diminuir, conforme se acreditava anteriormente. A expansão acelerada é impelida por uma misteriosa entidade chamada energia escura, que hipoteticamente preenche todo o espaço. Observações indicam que a matéria ordinária constitui apenas cerca de 4% da energia-massa do universo. Outros 22% são matéria escura, cuja natureza é desconhecida (mas poderia ser de partículas elementares sem carga até hoje não descobertas). A existência de matéria escura é inferida a partir dos seus efeitos gravitacionais observados. Os 74% restantes do universo são energia escura, cuja natureza é desconhecida. O destino último do universo depende da natureza da energia escura, e o que agora se conhece acerca dela parece indicar que a expansão provavelmente continuará para sempre, mas disso não se tem certeza. Para discussão das possibilidades do destino último do universo e como essas possibilidades dependem das propriedades da energia escura, veja R. Vaas, "*Dark Energy and Life's Ultimate Future*", arxiv.org/abs/physics/0703183.

3.9 RESUMO

Admitimos como verdadeiro o enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei da termodinâmica, que afirma a impossibilidade da completa conversão de calor em trabalho em um processo cíclico. A partir da segunda lei, provamos que dq_{rev}/T é a diferencial de uma função de esta-

do, à qual chamamos entropia S. A variação de entropia em um processo do estado 1 para o estado 2 é $\Delta S = \int_1^2 dq_{rev}/T$, onde a integral tem que ser calculada usando um caminho reversível de 1 para 2. Os métodos de cálculo de ΔS foram discutidos na Seção 3.4.

Utilizamos a segunda lei para provar que a entropia de um sistema isolado tem que aumentar em um processo irreversível. Segue que o equilíbrio termodinâmico em um sistema isolado é atingido quando a entropia do sistema atinge o máximo. Como sistemas isolados mudam espontaneamente para estados mais prováveis, aumentar a entropia corresponde a aumentar a probabilidade p. Vimos que $S = k \ln p + a$, onde k é a constante de Boltzmann, dada por $k = R/N_A$, e a é uma constante.

Tipos importantes de cálculos que tratamos no presente capítulo incluem:

- Cálculo de ΔS para um processo reversível usando $dS = dq_{rev}/T$.
- Cálculo de ΔS para um processo irreversível determinando-se um caminho reversível entre os estados inicial e final (Seção 3.4, parágrafos 5, 7 e 9).
- Cálculo de ΔS para uma mudança de fase reversível usando $\Delta S = \Delta H/T$.
- Cálculo de ΔS para um aquecimento a pressão constante usando $dS = dq_{rev}/T = (C_P/T)\, dT$.
- Cálculo de ΔS para uma mudança de estado de um gás perfeito usando a Eq. (3.30).
- Cálculo de ΔS para o processo de mistura de gases perfeitos, a T e P constantes, usando a Eq. (3.33).

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Denbigh, pp. 21-42, 48-60; *Kestin*, cap. 9; *Zemansky* e *Dittman*, caps. 6, 7, 8.

PROBLEMAS

Seção 3.2

3.1 Verdadeiro ou falso? (*a*) Aumentar a temperatura do reservatório quente de uma máquina que opera de acordo com o ciclo de Carnot deve aumentar a eficiência da máquina. (*b*) Diminuir a temperatura do reservatório frio de uma máquina que opera de acordo com o ciclo de Carnot deve aumentar a eficiência da máquina. (*c*) Um ciclo de Carnot é, por definição, um ciclo reversível. (*d*) Como um ciclo de Carnot é um processo cíclico, o trabalho realizado em um ciclo de Carnot é zero.

3.2 Considere uma máquina térmica que utiliza reservatórios a 800°C e 0°C. (*a*) Calcule a eficiência máxima possível. (*b*) Se q_H é 1000 J, determine o valor máximo de $-w$ e o valor mínimo de $-q_C$.

3.3 Suponha que o mais frio dos reservatórios que temos à mão esteja a 10°C. Se quisermos uma máquina térmica que seja pelo menos 90% eficiente, qual é a temperatura mínima do reservatório quente exigida?

3.4 Uma máquina térmica que opera de acordo com o ciclo de Carnot realiza 2,50 kJ de trabalho por ciclo e tem uma eficiência de 45,0%. Determine w, q_H e q_C para um ciclo.

3.5 Bombas de calor e refrigeradores são máquinas térmicas funcionando ao inverso; uma entrada de trabalho w faz o sistema absorver calor q_C de um reservatório frio a T_C e emitir calor $-q_H$ para um reservatório quente a T_H. O coeficiente K de desempenho de um refrigerador é q_C/w, e o coeficiente ε de desempenho de uma bomba de calor é $-q_H/w$. (*a*) Para refrigeradores e bombas de calor operando de acordo com o ciclo de Carnot reversível, expresse K e ε em termos de T_C e T_H. (*b*) Demonstre que ε_{rev} é sempre maior que 1. (*c*) Suponha que uma bomba de calor reversível transfere calor do exterior a 0°C para uma sala a 20°C. Para cada joule que vai como trabalho para dentro da bomba de calor, quanto calor será liberado na sala? (*d*) O que acontece com K_{rev} quando T_C vai a 0 K?

3.6 Use esquemas do trabalho w_{sis} realizado *pelo* sistema para cada etapa de um ciclo de Carnot para mostrar que w_{sis} para o ciclo é igual à área limitada pela curva do ciclo em um gráfico *P-V*.

Seção 3.4

3.7 Verdadeiro ou falso? (*a*) Uma mudança de estado do estado 1 para o estado 2 produz um aumento maior de entropia quando realizada irreversivelmente do que quando realizada reversivelmente. (*b*) O calor q para uma mudança irreversível de estado do estado 1 para 2 pode diferir do calor para a mesma mudança de estado realizada reversivelmente. (*c*) Quanto mais alta a temperatura absoluta de um sistema, menor o aumento de sua entropia produzido por uma dada quantidade positiva dq_{rev} de calor reversível. (*d*) A entropia de 20 g de $H_2O(l)$ a 300 K e 1 bar é duas vezes a entropia de 10 g de $H_2O(l)$ a 300 K e 1 bar. (*e*) A entropia molar de 20 g de $H_2O(l)$ a 300 K e 1 bar é igual à entropia molar de 10 g de $H_2O(l)$ a 300 K e 1 bar. (*f*) Para um processo isotérmico reversível em um sistema fechado, ΔS tem que ser zero. (*g*) A integral $\int_1^2 T^{-1} C_V\, dT$ na Eq. (3.30) é sempre igual a $C_V \ln (T_2/T_1)$. (*h*) A variação de entropia do sistema para um processo adiabático em um sistema fechado tem que ser zero. (*i*) A termodinâmica não é capaz de calcular ΔS para um processo irreversível. (*j*) Para um processo reversível em um sistema fechado, dq é igual a $T\, dS$. (*k*) As fórmulas da Seção 3.4 nos possibilitam calcular ΔS para vários

processos, porém não nos possibilita determinar o valor de S de um estado termodinâmico.

3.8 O calor molar de vaporização do Ar em seu ponto de ebulição normal, 87,3 K, é 1,56 kcal/mol. (*a*) Calcule ΔS para a vaporização de 1,00 mol de Ar a 87,3 K e 1 atm. (*b*) Calcule ΔS quando 5,00 g de gás Ar se condensam no líquido a 87,3 K e 1 atm.

3.9 Determine ΔS quando 2,00 mol de O_2 são aquecidos de 27°C para 127°C com P mantido fixo a 1,00 atm. Use $C_{P,m}$ do Probl. 2.48.

3.10 Determine ΔS para a conversão de 1,00 mol de gelo a 0°C e 1,00 atm em 1,00 mol de vapor d'água a 100°C e 0,50 atm. Utilize dados do Probl. 2.49.

3.11 Determine ΔS quando 1,00 mol de vapor d'água inicialmente a 200°C e 1,00 bar sofre um processo cíclico reversível para o qual $q = -145$ J.

3.12 Calcule ΔS para cada uma das seguintes mudanças do estado de 2,50 mols de um gás monoatômico perfeito para o qual $C_{V,m} = 1{,}5R$ para todas as temperaturas citadas: (*a*) (1,50 atm, 400 K) → (3,00 atm, 600 K); (*b*) (2,50 atm, 20,0 L) → (2,00 atm, 30,0 L); (*c*) (28,5 L, 400 K) → (42,0 L, 400K).

3.13 Para o $N_2(g)$, $C_{P,m}$ é quase constante e igual a 29,1 J/(mol K) para temperaturas na faixa de 100 K a 400 K e pressões baixas ou moderadas. Determine ΔS para a compressão adiabática reversível de 1,12 g de $N_2(g)$ de 400 torr e 1000 cm^3 para um volume final de 250 cm^3. Suponha comportamento de gás perfeito.

3.14 Determine ΔS para a conversão de 10,0 g de água super refrigerada a – 10°C e 1,00 atm em gelo a – 10°C e 1,00 atm. Os valores médios de c_P para o gelo e a água super refrigerada na faixa de 0°C a – 10°C são 0,50 e 1,01 cal/(g °C), respectivamente. Veja também Probl. 2.49.

3.15 Indique se cada uma das grandezas q, w, ΔU e ΔS é negativa, zero ou positiva para cada etapa do ciclo de Carnot de um gás perfeito.

3.16 Depois de 200 g de ouro [$c_P = 0{,}0313$ cal/(g °C)] a 120,0 °C serem derramados em 25,0 g de água a 10°C, deixa-se o sistema atingir o equilíbrio em um recipiente adiabático. Determine (*a*) a temperatura final; (b) ΔS_{Au}; (*c*) ΔS_{H_2O}; (*d*) $\Delta S_{Au} + \Delta S_{H_2O}$.

3.17 Calcule ΔS para a mistura de 10,0 g de He a 120°C e 1,50 bar com 10,0 g de O_2 a 120°C e 1,50 bar.

3.18 Um sistema consiste em 1,00 mg de gás ClF. Um espectrômetro de massas separa o gás nas espécies ^{35}ClF e ^{37}ClF. Calcule ΔS. Abundâncias isotópicas: ^{19}F = 100%; ^{35}Cl = 75,8%; ^{37}Cl = 24,2%.

3.19 Seja um sistema isolado composto de uma parte a T_1 e uma segunda parte a T_2, com $T_2 > T_1$; admita que as duas partes estejam separadas por uma parede que permite o fluxo de calor a uma velocidade apenas infinitesimal. Mostre que, quando o calor dq flui irreversivelmente de T_2 para T_1, temos $dS = dq/T_1 - dq/T_2$ (que é positivo). (*Sugestão*: use dois reservatórios de calor para realizar a mudança de estado reversivelmente.)

Seção 3.5

3.20 Verdadeiro ou falso? (*a*) Para um sistema fechado, ΔS nunca pode ser negativo. (*b*) Para um processo reversível em um sistema fechado, ΔS tem que ser zero. (*c*) Para um processo reversível em um sistema fechado, ΔS_{univ} tem que ser zero. (*d*) Para um processo adiabático em um sistema fechado, ΔS não pode ser negativo. (*e*) Para um processo em um sistema isolado, ΔS não pode ser negativo. (*f*) Para um processo adiabático em um sistema fechado, ΔS tem que ser zero. (*g*) Um processo adiabático não pode diminuir a entropia de um sistema fechado. (*h*) Para um sistema fechado, o equilíbrio é atingido quando S atinge o valor máximo.

3.21 Para cada um dos seguintes processos deduza se cada uma das grandezas ΔS e ΔS_{univ} é positiva, zero ou negativa. (*a*) Fusão reversível do benzeno sólido a 1 atm e ao ponto de fusão normal. (*b*) Fusão reversível do gelo a 1 atm e 0°C. (*c*) Expansão adiabática reversível de um gás perfeito. (*d*) Expansão isotérmica reversível de um gás perfeito. (*e*) Expansão adiabática de um gás perfeito em um vácuo (experimento de Joule). (*f*) Processo de estrangulamento adiabático de Joule-Thomson de um gás perfeito. (*g*) Aquecimento reversível de um gás perfeito a P constante. (*h*) Resfriamento reversível de um gás perfeito a V constante. (*i*) Combustão do benzeno em um recipiente selado com paredes adiabáticas rígidas. (*j*) Expansão adiabática de um gás não ideal no vácuo.

3.22 (*a*) Qual é ΔS para cada etapa de um ciclo de Carnot? (*b*) Qual é ΔS_{univ} para cada etapa de um ciclo de Carnot?

3.23 Prove a equivalência do enunciado de Kelvin-Planck e o enunciado da entropia [o enunciado destacado após a Eq. (3.40)] da segunda lei. [*Sugestão*: Uma vez que o enunciado da entropia foi derivado do enunciado de Kelvin-Planck, tudo que precisamos para demonstrar a equivalência é supor que o enunciado da entropia é verdadeiro e obter o enunciado de Kelvin-Planck (ou o enunciado de Clausius, que é equivalente ao enunciado de Kelvin-Planck) a partir do enunciado da entropia.]

Seção 3.6

3.24 Willard Rumpson (ao final da vida, Barão Melvin, K.C.B.) definiu uma escala de temperatura com a função ϕ em (3.43) como "extraia a raiz quadrada" e com a temperatura de ponto triplo da água definida como 200,00°M. (*a*) Qual é a temperatura do ponto de vapor na escala Melvin? (*b*) Qual é a temperatura do ponto de fusão do gelo na escala Melvin?

3.25 Considere que a máquina térmica reversível A em um ciclo de Carnot absorve calor q_3 por ciclo de um reservatório a τ_3 e descarta calor $-q_{2A}$ por ciclo para um reservatório a τ_2. Considere que a máquina B de Carnot absorve calor q_{2B} por ciclo do reservatório a τ_2 e descarta calor $-q_1$ por ciclo para um reservatório a τ_1. Além disso, seja $-q_{2A} = q_{2B}$, de modo que a máquina B absorve uma quantidade de calor do reservatório a τ_2 igual ao calor transferido para esse reservatório pela máquina A. Demonstre que

$$g(\tau_2, \tau_3)g(\tau_1, \tau_2) = -q_1/q_3$$

onde a função g é definida como $1 - e_{rev}$. O reservatório de calor a τ_2 pode ser omitido e a combinação das máquinas A e B pode ser vista como uma única máquina de Carnot operando entre τ_3 e τ_1; assim, $g(\tau_1, \tau_3) = -q_1/q_3$. Portanto

$$g(\tau_1, \tau_2) = \frac{g(\tau_1, \tau_3)}{g(\tau_2, \tau_3)} \qquad (3.59)$$

Uma vez que τ_3 não aparece no lado esquerdo de (3.59), tem que ser eliminado do numerador e do denominador no lado direito. Depois de τ_3 ser eliminado, o numerador toma a forma $\phi(\tau_1)$ e o denomina-

dor toma a forma $\phi(\tau_2)$, onde ϕ é alguma função; então, temos

$$g(\tau_1, \tau_2) = \frac{\phi(\tau_1)}{\phi(\tau_2)} \quad (3.60)$$

que é o resultado desejado, Eq. (3.42). [Uma dedução mais rigorosa de (3.60) a partir de (3.59) é dada por *Denbigh*, p. 30.]

3.26 Para a distribuição de probabilidade gaussiana, a probabilidade de observar um valor que se desvia do valor médio em pelo menos x desvios padrões é dada pela seguinte série infinita (M. L. Abramovitz e I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Natl. Bur. Stand. Appl. Math. Ser. 55, 1964, p. 931-932):

$$\frac{2}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^3} + \frac{3}{x^5} - \cdots\right)$$

onde a série é útil para valores razoavelmente grandes de x. (*a*) Mostre que 99,7% das observações residem dentro de ± 3 desvios padrões da média. (*b*) Calcule a probabilidade de um desvio $\geq 10^6$ desvios padrões.

3.27 Se a probabilidade de observar um certo evento em uma única tentativa é p, então, certamente a probabilidade de não o observar em uma tentativa é $1 - p$. A probabilidade de não o observar em n tentativas independentes é então $(1 - p)^n$; a probabilidade de observá-lo pelo menos uma vez em n tentativas independentes é $1 - (1 - p)^n$. (*a*) Use essas ideias para verificar o cálculo da Eq. (3.58). (*b*) Quantas vezes uma moeda tem que ser jogada para se chegar a uma probabilidade de 99% de observar pelo menos uma "cara"?

Aspectos Gerais

3.28 Para cada um dos seguintes conjuntos de grandezas, todas elas exceto uma têm algo em comum. Diga o que elas têm em comum e aponte que grandeza não pertence ao grupo das outras. (Em alguns casos, pode ser possível mais de uma resposta para a propriedade em comum.) (*a*) H, U, q, S, T; (*b*) $T, \Delta S, q, w, \Delta H$; (*c*) $q, w, U, \Delta U, V, H$; (*d*) ρ, S_m, M, V; (*e*) $\Delta H, \Delta S, dV, \Delta P$; (*f*) $U, V, \Delta H, S, T$.

3.29 Calcule o volume de água de resfriamento utilizada por minuto por uma usina de energia de 1000 MW, cuja eficiência é 40%. Suponha que a água de resfriamento sofra um aumento de temperatura de 10°C (um valor típico) quando resfria o vapor.

3.30 Certo gás perfeito tem $C_{V,m} = a + bT$, onde $a = 25{,}0$ J/(mol K) e $b = 0{,}0300$ J/(mol K²). Considere que 4,00 mol desse gás vão de 300 K e 2,00 atm para 500 K e 3,00 atm. Calcule cada uma das seguintes grandezas para essa mudança de estado. Se for impossível calcular uma grandeza a partir da informação fornecida, explique isso. (*a*) q; (*b*) w; (*c*) ΔU; (*d*) ΔH; (*e*) ΔS.

3.31 Classifique cada um dos seguintes processos como reversível ou irreversível: (*a*) congelamento da água a 0°C e 1 atm; (*b*) congelamento de água super refrigerada a – 10°C e 1 atm; (*c*) queima de carbono em O_2 dando CO_2 a 800K e 1 atm; (*d*) uma bola que rola sobre um piso sem atrito; (*e*) o experimento de Joule-Thomson; (*f*) expansão adiabática de um gás no vácuo (experimento de Joule); (*g*) uso de um pistão sem atrito para aumentar de forma infinitamente lenta a pressão sobre uma mistura em equilíbrio de N_2, H_2 e NH_3, deslocando, então, o equilíbrio.

3.32 Para cada um dos seguintes pares de sistemas, indique qual sistema (se houver) tem U maior e qual tem S maior. (*a*) 5 g de Fe a 20°C e 1 atm ou 10 g de Fe a 20°C e 1 atm; (*b*) 2 g de água líquida a 25°C e 1 atm ou 2 g de vapor d'água a 25°C e 20 torr; (*c*) 2 g de benzeno a 25°C e 1 bar ou 2 g de benzeno a 40°C e 1 bar; (*d*) um sistema que consiste em 2 g de um metal M a 300 K e 1 bar e 2 g de M a 310 K e 1 bar ou um sistema que consiste em 4 g de M a 305 K e 1 bar. Suponha o calor específico de M constante na faixa de 300 a 310 K e a variação de volume de M insignificante nessa faixa; (*e*) 1 mol de um gás perfeito a 0°C e 1 atm ou 1 mol do mesmo gás perfeito a 0°C e 5 atm.

3.33 Quais dessas integrais cíclicas têm que se anular para um sistema fechado com apenas trabalho *P-V*? (*a*) $\oint P\,dV$; (*b*) $\oint(P\,dV + V\,dP)$; (*c*) $\oint V\,dV$; (*d*) $\oint dq_{rev}/T$; (*e*) $\oint H\,dT$; (*f*) $\oint dU$; (*g*) $\oint dq_{rev}$; (*h*) $\oint dq_P$; (*i*) $\oint dw_{rev}$; (*j*) $\oint dw_{rev}/P$.

3.34 Considere as seguintes grandezas: C_P, $C_{P,m}$, R (a constante dos gases); k (constante de Boltzmann), q, U/T. (*a*) Quais têm as mesmas dimensões de S? (*b*) Quais têm as mesmas dimensões de S_m?

3.35 O que é relevante para a termodinâmica do seguinte refrão da opereta de Gilbert e Sullivan *H.M.S. Pinafore*? "O que, nunca? Não, nunca! O que, *nunca*? Bem, quase nunca!"

3.36 Nos trópicos, a água na superfície do oceano é mais morna do que a água bem abaixo da superfície. Alguém propõe retirar calor da água morna da superfície, converter parte dela em trabalho, e descartar o restante na água mais fria abaixo da superfície. Essa proposta viola a segunda lei?

3.37 Utilize (3.15) para demonstrar que é impossível atingir o zero absoluto de temperatura.

3.38 Suponha que um cristal infinitesimal de gelo seja adicionado a 10,0 g de água líquida super refrigerada a – 10°C em um recipiente adiabático e o sistema atinge o equilíbrio a uma pressão fixa de 1 atm. (*a*) Qual é ΔH para o processo? (*b*) O estado de equilíbrio conterá algum gelo e consistirá, portanto, em gelo mais líquido a 0°C ou em gelo a 0°C ou abaixo disso. Use a resposta de (*a*) para deduzir exatamente o que está presente em equilíbrio. (*c*) Calcule ΔS para o processo. (Veja dados no Probl. 2.49.)

3.39 Dê as unidades do SI de (*a*) S; (*b*) S_m; (*c*) q; (*d*) P; (*e*) M_r (peso molecular); (f) M (massa molar).

3.40 Quais das seguintes afirmativas podem ser provadas a partir da segunda lei da termodinâmica? (*a*) Para qualquer sistema fechado, o equilíbrio corresponde à posição de entropia máxima do sistema. (*b*) A entropia de um sistema isolado deve permanecer constante. (*c*) Para um sistema encerrado entre paredes adiabáticas impermeáveis, a entropia do sistema atinge o valor máximo no equilíbrio. (*d*) A entropia de um sistema fechado nunca pode diminuir. (*e*) A entropia de um sistema isolado nunca pode diminuir.

3.41 Verdadeiro ou falso? (*a*) Para todo processo em um sistema isolado, $\Delta T = 0$. (*b*) Para todo processo em um sistema isolado que não tem qualquer energia cinética potencial macroscópica, $\Delta U = 0$. (*c*) Para todo processo em um sistema isolado, $\Delta S = 0$. (*d*) Se um sistema fechado sofre um processo reversível para o qual $\Delta V = 0$, então o trabalho *P-V* realizado sobre o sistema nesse processo tem que ser zero. (*e*) ΔS quando 1 mol de $N_2(g)$ vai irreversivelmente de 25°C e 10 L para 25°C e 20 L tem que ser o igual ao ΔS quando 1 mol de $N_2(g)$ vai reversivelmente de 25°C e 10 L para 25°C e 20 L. (*f*) $\Delta S = 0$ para todo processo adiabático em um sistema fechado. (*g*) Para todo processo reversível em um sistema fechado,

$\Delta S = \Delta H/T$. (*h*) Um processo em um sistema fechado que tem $\Delta T = 0$ tem que ter $\Delta U = 0$. (*i*) Para todo processo isotérmico em um sistema fechado, $\Delta S = \Delta H/T$. (*j*) $q = 0$ para todo processo isotérmico em um sistema fechado. (*k*) Em todo processo cíclico, os estados final e inicial do sistema são os mesmos e os estados final e inicial das vizinhanças são os mesmos.

PROBLEMAS DE REVISÃO

R3.1 Para um sistema fechado, dê um exemplo de cada um dos seguintes processos. Indique quando for impossível ter um exemplo do processo. (*a*) Um processo isotérmico com $q \neq 0$. (*b*) Um processo adiabático com $\Delta T \neq 0$. (*c*) Um processo isotérmico com $\Delta U \neq 0$. (*d*) Um processo cíclico com $\Delta S \neq 0$. (*e*) Um processo adiabático com $\Delta S \neq 0$. (*f*) Um processo cíclico com $w \neq 0$.

R3.2 Indique que dados experimentais você precisaria consultar para calcular cada uma das seguintes propriedades. Inclua apenas a quantidade mínima de dados necessários. Não faça os cálculos. (*a*) ΔU e ΔH para o congelamento de 653 g de água líquida a 0°C e 1 atm. (*b*) ΔS para a fusão de 75 g de Na a 1 atm e seu ponto de fusão normal. (*c*) ΔU e ΔH quando 2,00 mol de gás O_2 (supostamente um gás perfeito) vão de 324 K e 424 kPa para 375 K e 115 kPa. (*d*) ΔS para o processo em (*c*). (*e*) ΔU, ΔH e ΔS para etanol líquido que vai de 20°C e 1 atm para 50°C e 1 atm.

R3.3 Determine a massa molar de um gás (supostamente ideal), se 6,39 g do gás em um volume de 3450 cm³ a 10°C têm uma pressão de 0,888 bar.

R3.4 Verdadeiro ou falso? (*a*) ΔS nunca pode ser negativo em um sistema fechado. (*b*) $\Delta H = \Delta U + P\,\Delta V$ para todo processo em um sistema fechado. (*c*) Para um processo isotérmico em um gás perfeito, q tem que ser zero. (*d*) Para um processo isotérmico em um gás perfeito, ΔU tem que ser zero. (*e*) ΔS_{univ} tem que ser zero para todo processo reversível. (*f*) Todo processo adiabático em um sistema fechado tem que ser um processo isotérmico. (*g*) Todo processo isotérmico em um sistema fechado tem que ser um processo adiabático. (*h*) ΔS é zero para todo processo cíclico. (*i*) q é zero para todo processo cíclico. (*j*) ΔS é zero para todo processo adiabático em um sistema fechado.

R3.5 Dê as unidades do SI de (*a*) massa; (*b*) massa específica; (*c*) entropia molar; (*d*) expansividade térmica; (*e*) $(\partial U/\partial V)_T$; (*f*) massa molar; (*g*) pressão; (*h*) C_P.

R3.6 Se 2,50 mols de gás He com $C_V = 1{,}5R$ independente de T vão de 25°C e 1,00 bar para 60°C e 2,00 bar, determine quaisquer das seguintes grandezas, que podem ser calculadas a partir das informações dadas: q, w, ΔU, ΔH, ΔS. Suponha um gás perfeito.

R3.7 Se 2,00 mols de gelo a 0°C e 1 atm são aquecidos a pressão constante dando água líquida a 50°C e 1 atm, determine q, w, ΔU, ΔH e ΔS. As massas específicas do gelo e da água líquida, a 0°C e 1 atm, são 0,917 g/cm³ para o gelo e 1,000 g/cm³ para a água líquida. Os calores específicos são 4,19 J/(g K) para água líquida, praticamente independente de T, e 2,11 J/(g-K) para o gelo a 0°C. O calor de fusão do gelo é 333,6 J/g.

R3.8 Partindo de $dw_{rev} = -P\,dV$, obtenha a expressão de w para um processo isotérmico reversível em um gás ideal.

R3.9 Partindo de $dU = dq + dw$, obtenha a expressão de ΔS para uma mudança de estado em um gás ideal. Comece supondo que o processo é reversível.

R3.10 O ar em uma certa sala está a uma pressão de 1,01 bar e contém 52,5 kg de N_2. As frações molares dos gases no ar seco são 0,78 para N_2, 0,21 para O_2, e 0,01 para outros gases (principalmente Ar). Determine a massa e a pressão parcial do O_2 na sala (despreze o vapor d'água). Você teve de supor que o ar era um gás ideal?

R3.11 Para cada um dos processos vistos a seguir, indique se cada uma das grandezas q, w, ΔU e ΔS é positiva, negativa ou zero. (*a*) Um gás perfeito expande-se adiabaticamente no vácuo. (*b*) O gelo funde em água líquida a 0°C e 1 atm. (*c*) A água é resfriada de 50°C para 20°C a uma pressão constante de 1 atm. (*d*) Dois gases perfeitos, cada qual inicialmente nos mesmos valores de T e P, são misturados adiabaticamente a T e P constantes. (*e*) O benzeno é queimado em oxigênio em um recipiente com paredes adiabáticas rígidas. (*f*) Um gás perfeito expande-se reversível e isotermicamente.

R3.12 Para um gás perfeito com $C_{P,m} = a + bT + c/T^2$, onde a, b e c são constantes, determine as expressões para ΔU, ΔH e ΔS quando n mols desse gás vão de P_1, T_1 para P_2, T_2.

R3.13 Um gás obedece à equação de estado $V_m = RTg(P)$, onde $g(P)$ é uma certa função de pressão que não está sendo especificada. Prove que a expansividade térmica desse gás é $\alpha = 1/T$.

R3.14 Se um pedaço quente de metal é mergulhado em água fria em um recipiente isolado e o sistema atinge o equilíbrio a pressão constante, indique se cada uma das três grandezas vistas a seguir é positiva, negativa ou zero: ΔS da água, ΔS do metal, ΔS do metal mais ΔS da água.

R3.15 Determine as seguintes diferenciais: (*a*) $d(PV)$; (*b*) $d(U + PV)$; (*c*) $d(P/T)$.

CAPÍTULO

4 Equilíbrio Material

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

As leis zero, primeira e segunda da termodinâmica nos fornecem as funções de estado T, U e S. A segunda lei nos permite determinar se um dado processo é possível. Um processo que diminua S_{univ} é impossível; um que aumente S_{univ} é possível e irreversível. Os processos reversíveis são aqueles para os quais $\Delta S_{univ} = 0$. Esses processos são possíveis em princípio, mas difíceis de realizar na prática. Nosso objetivo neste capítulo é usar este critério da entropia para obter condições específicas para o equilíbrio material em um sistema isolado. Essas condições serão formuladas em termos das funções de estado do sistema.

4.1 EQUILÍBRIO MATERIAL

O **equilíbrio material** (Seção 1.2) significa que em cada fase de um sistema fechado, o número de mols de cada substância presente permanece constante ao longo do tempo. O equilíbrio material se subdivide em (*a*) **equilíbrio químico** (de reação), que é o equilíbrio com respeito à conversão de um conjunto de espécies químicas em outro conjunto, e (*b*) **equilíbrio de fases**, que é o equilíbrio com respeito ao transporte de matéria entre as fases do sistema sem conversão de uma espécie em outra. (Lembre da Seção 1.2 que uma fase é uma porção homogênea de um sistema.) A condição para o equilíbrio material será obtida na Seção 4.6 e será aplicada ao equilíbrio de fases na Seção 4.7 e ao equilíbrio químico na Seção 4.8.

Para facilitar a discussão do equilíbrio material, introduziremos duas novas funções de estado na Seção 4.3, a energia de Helmholtz $A \equiv U - TS$ e a energia de Gibbs $G \equiv H - TS$. Acontece que as condições para o equilíbrio químico e o equilíbrio de fases são formuladas mais convenientemente em termos de funções de estado chamadas potenciais químicos (Seção 4.6), que se relacionam intimamente com G.

Um segundo tema deste capítulo é a utilização da primeira e da segunda leis combinadas para obter expressões de grandezas termodinâmicas em termos de propriedades facilmente mensuráveis (Seções 4.4 e 4.5).

O Capítulo 4 tem muitas equações e é muito abstrato, de modo que não é fácil de ser dominado. Capítulos posteriores, tais como o 5, o 6 e o 7, aplicam os resultados gerais obtidos no Capítulo 4 para sistemas químicos específicos. Estes capítulos não são tão intimidadores como o Capítulo 4.

A aplicação inicial das leis da termodinâmica ao equilíbrio material se deve em grande parte ao trabalho de Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Gibbs obteve seu doutorado em engenharia em Yale, Estados Unidos, em 1863. De 1866 a 1869 Gibbs estudou matemática e física na Europa. Em 1871 foi nomeado Professor de Física Matemática em Yale sem salário. Naquele tempo seu único trabalho publicado era uma patente de um freio de trem. Em 1876-1878, publicou no *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences* uma monografia de 300 páginas entitulada "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances". Nesse trabalho utilizou a primeira e segunda leis da termodinâmica para deduzir as condições do equilíbrio material. A segunda contribuição importante de Gibbs foi seu livro *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (1902), que estabeleceu muitos dos fundamentos da mecânica estatística. Gibbs também desenvolveu a análise vetorial. A vida de Gibbs transcorreu sem incidentes dignos de menção; ele nunca se casou e viveu na casa de sua família até sua morte. Ostwald escreveu sobre Gibbs: "Deu à físico-química forma e conteúdo para cem anos." Planck escreveu que Gibbs "sempre será reconhecido entre os mais renomados físicos teóricos de todos os tempos ..."

4.2 ENTROPIA E EQUILÍBRIO

Considere um sistema *isolado* que não está em equilíbrio material. As reações químicas espontâneas ou o transporte de matéria entre fases que ocorrem nesse sistema são processos irreversíveis que aumentam a entropia. Esses processos continuam, até que a entropia do sistema alcança seu valor máximo. Uma vez que S é máxima, qualquer processo posterior só pode diminuir S, o que violaria a segunda lei. O critério de equilíbrio em um sistema *isolado* é a maximização da entropia do sistema S.

Quando tratamos o equilíbrio material em um sistema fechado, o sistema normalmente não está isolado. Logo, pode trocar calor e trabalho com as suas vizinhanças. Sob essas condições, podemos considerar o sistema *mais* as vizinhanças com que ele interage como um sistema isolado, e *a condição para o equilíbrio material no sistema é a maximização da entropia total, do sistema mais as suas vizinhanças*:

$$S_{sis} + S_{viz} \text{ um máximo no equilíbrio.} \qquad \textbf{(4.1)*}$$

As reações químicas e o transporte de matéria entre fases continuam em um sistema até que $S_{sis} + S_{viz}$ é máxima.

Em geral é mais conveniente trabalhar com as propriedades do sistema, sem nos preocuparmos também com as variações das propriedades termodinâmicas das vizinhanças. Assim, ainda que o critério para o equilíbrio material (4.1) seja perfeitamente válido e geral, será mais útil dispor de um critério para o equilíbrio material que se refira unicamente às propriedades termodinâmicas do sistema. Como a S_{sis} é máxima no equilíbrio somente para um sistema isolado, a consideração da entropia do sistema não nos proporciona um critério de equilíbrio. Temos que buscar outra função de estado do sistema para encontrar um critério de equilíbrio.

O equilíbrio químico é geralmente estudado sob uma das duas condições vistas a seguir. Nas reações que envolvem gases, as substâncias químicas são introduzidas geralmente em um recipiente de volume constante, e se permite que o sistema alcance o equilíbrio a T e V constantes em um banho a temperatura constante. Nas reações em soluções líquidas, o sistema é mantido geralmente na pressão atmosférica e alcança o equilíbrio a T e P constantes.

Para encontrar critérios de equilíbrio para essas condições, consideramos a Fig. 4.1. O sistema fechado na temperatura T é colocado em um banho também a T. O sistema e as vizinhanças estão isolados do resto do mundo. O sistema não está em equilíbrio material, mas está em equilíbrio térmico e mecânico. As vizinhanças estão em equilíbrio material, térmico e mecânico. Sistema e vizinhanças podem trocar energia (como calor e trabalho), mas não matéria. Suponhamos que no sistema ocorra uma reação química ou um transporte de matéria entre fases com velocidades suficientemente pequenas para manter o equilíbrio térmico e mecânico. Suponhamos que uma quantidade de calor dq_{sis} flua para dentro do sistema como resultado das variações que ocorrem no sistema durante um período de tempo infinitesimal. Por exemplo, se uma reação química endotérmica está ocorrendo, dq_{sis} é positivo. Como o sistema e as vizinhanças estão isolados do resto do mundo, temos

$$dq_{viz} = -dq_{sis} \qquad (4.2)$$

Como a reação química ou o transporte de matéria dentro do sistema em não equilíbrio é irreversível, dS_{univ} tem que ser positiva [Eq. (3.39)]:

$$dS_{univ} = dS_{sis} + dS_{viz} > 0 \qquad (4.3)$$

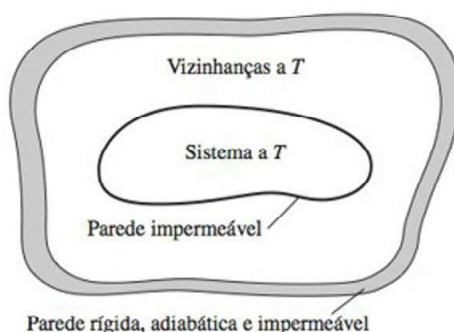



Figura 4.1

Um sistema que está em equilíbrio térmico e mecânico, porém não em equilíbrio material.

para o processo. As vizinhanças estão em equilíbrio termodinâmico ao longo de todo o processo. Portanto, no que concerne às vizinhanças, a transferência de calor é reversível, e [Eq. (3.20)]

$$dS_{\text{viz}} = dq_{\text{viz}}/T \tag{4.4}$$

No entanto, o sistema não está em equilíbrio termodinâmico, e o processo implica uma mudança irreversível no sistema. Portanto, $dS_{\text{sis}} \neq dq_{\text{sis}}/T$. As Eqs. (4.2) a (4.4) dão $dS_{\text{sis}} > -dS_{\text{viz}} = -dq_{\text{viz}}/T = dq_{\text{sis}}/T$. Portanto,

$$dS_{\text{sis}} > dq_{\text{sis}}/T$$

$$dS > dq_{\text{irrev}}/T \quad \text{sistema fechado em equilíbrio térmico e mecânico.} \tag{4.5}$$

onde omitimos o subscrito "sis" em S e q, uma vez que, por convenção, os símbolos sem subscrito se referem ao sistema. [Observe que a condição de equilíbrio térmico e mecânico em (4.5) não significa necessariamente que T e P são mantidas constantes. Por exemplo, uma reação exotérmica pode elevar a temperatura do sistema e das vizinhanças, mas o equilíbrio térmico pode ser mantido desde que a reação seja extremadamente lenta.]

Quando o sistema alcançou o equilíbrio material, qualquer processo infinitesimal é uma mudança de um sistema em equilíbrio para um infinitesimalmente próximo do equilíbrio e, portanto, é um processo reversível. Assim, no equilíbrio material temos

$$dS = dq_{\text{rev}}/T \tag{4.6}$$

Combinando (4.6) e (4.5), obtemos

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad \begin{array}{l}\text{mudança material, sistema fechado}\\ \text{em equilíbrio térmico e mecânico}\end{array} \tag{4.7}$$

onde o sinal de igualdade é válido somente se o sistema está em equilíbrio material. Para um processo reversível, dS é igual a dq/T. Para uma reação química irreversível ou uma mudança de fase irreversível, dS é maior que dq/T, devido à desordem adicional criada no sistema pela mudança material irreversível.

A primeira lei para um sistema fechado é $dq = dU - dw$. Multiplicando (4.7) por T (que é positiva) obtemos $dq \leq T\,dS$. Logo, para um sistema fechado em equilíbrio térmico e mecânico, temos $dU - dw \leq T\,dS$, ou

$$dU \leq T\,dS + dw \quad \begin{array}{l}\text{mudança material, sistema fechado}\\ \text{em equilíbrio térmico e mecânico}\end{array} \tag{4.8}$$

onde o sinal de igual se aplica somente em equilíbrio material.

4.3 AS ENERGIAS DE GIBBS E DE HELMHOLTZ

Usamos agora (4.8) para deduzir as condições do equilíbrio material em termos de funções de estado do sistema. Primeiro examinaremos o equilíbrio material em um sistema mantido a T e V constantes. Nesse caso, $dV = 0$ e $dT = 0$ ao longo da aproximação irreversível para o equilíbrio. A desigualdade (4.8) envolve dS e dV, pois $dw = -P\,dV$ se há somente trabalho P-V. Para introduzir dT em (4.8), somamos e subtraímos $S\,dT$ à direita. Observe que $S\,dT$ tem dimensões de entropia vezes temperatura, as mesmas dimensões do termo $T\,dS$ que aparece em (4.8); portanto, é permitido somar e subtrair $S\,dT$. Temos

$$dU \leq T\,dS + S\,dT - S\,dT + dw \tag{4.9}$$

A relação diferencial $d(uv) = u\,dv + v\,du$ [Eq. (1.28)] dá $d(TS) = T\,dS + S\,dT$, e a Eq. (4.9) se transforma em

$$dU \leq d(TS) - S\,dT + dw \tag{4.10}$$

A relação $d(u + v) = du + dv$ [Eq. (1.28)] proporciona $dU - d(TS) = d(U - TS)$ e (4.10) se converte em

$$d(U - TS) \leq -S\,dT + dw \tag{4.11}$$

Se o sistema somente pode realizar trabalho *P-V*, então $dw = -P\,dV$ (usamos dw_{rev}, uma vez que estamos admitindo equilíbrio mecânico). Temos

$$d(U - TS) \le -S\,dT - P\,dV \tag{4.12}$$

A *T* e *V* constantes, temos $dT = 0 = dV$, e (4.12) toma a forma

$$d(U - TS) \le 0 \qquad \begin{array}{l} T \text{ e } V, \text{ constantes, sistema fechado em equilíbrio} \\ \text{térmico e mecânico, somente trabalho } P\text{-}V \end{array} \tag{4.13}$$

onde o sinal de igualdade é válido no equilíbrio material.

Portanto, para um sistema fechado mantido a *T* e *V* constantes, a função de estado $U - TS$ diminui continuamente durante os processos espontâneos e irreversíveis de uma reação química ou do transporte de matéria entre fases até que o equilíbrio material é alcançado. No equilíbrio material, $d(U - TS)$ é igual a zero, e $U - TS$ alcançou um mínimo. Qualquer mudança espontânea, a *T* e *V* constantes, para fora do equilíbrio (em qualquer direção) significaria um aumento em $U - TS$, o que, percorrendo em sentido contrário as equações anteriores de (4.13) a (4.4), significaria uma diminuição de $S_{univ} = S_{sis} + S_{viz}$. Essa diminuição violaria a segunda lei. A aproximação e obtenção do equilíbrio material é uma consequência da segunda lei.

A condição para o equilíbrio material em um sistema fechado capaz de realizar somente trabalho *P-V* e mantido a *T* e *V* constantes é a minimização da função de estado do sistema $U - TS$. Essa função é denominada **energia livre de Helmholtz**, **energia de Helmholtz**, **função de Helmholtz** ou **função trabalho**, e se representa por *A*:

$$A \equiv U - TS \tag{4.14*}$$

Consideramos agora o equilíbrio material para condições de *T* e *P* constantes, $dP = 0$, $dT = 0$. Para introduzir dP e dT em (4.8) com $dw = -P\,dV$, adicionamos e subtraímos $S\,dT$ e $V\,dP$:

$$dU \le T\,dS + S\,dT - S\,dT - P\,dV + V\,dP - V\,dP$$

$$dU \le d(TS) - S\,dT - d(PV) + V\,dP$$

$$d(U + PV - TS) \le -S\,dT + V\,dP$$

$$d(H - TS) \le -S\,dT + V\,dP \tag{4.15}$$

Portanto, para uma mudança material a *T* e *P* constantes em um sistema fechado em equilíbrio térmico e mecânico, e capaz de efetuar unicamente trabalho *P-V*, temos

$$d(H - TS) \le 0 \qquad T \text{ e } P \text{ constantes} \tag{4.16}$$

onde o sinal de igualdade é válido para o equilíbrio material.

Assim, a função de estado $H - TS$ diminui continuamente durante as mudanças materiais a *P* e *T* constantes até que o equilíbrio é alcançado. A condição para o equilíbrio material a *T* e *P* constantes em um sistema fechado, em que somente se realiza trabalho *P-V*, é a minimização da função de estado $H - TS$. Essa função de estado é denominada **função de Gibbs**, **energia de Gibbs** ou **energia livre de Gibbs**, e é representada por *G*:

$$G \equiv H - TS \equiv U + PV - TS \tag{4.17*}$$

G diminui durante a aproximação do equilíbrio a *T* e P constantes, alcançando seu valor mínimo no equilíbrio (Fig. 4.2). Quando *G* do sistema diminui a *T* e *P* constantes, S_{univ} aumenta [veja Eq. (4.21)]. Como *U, V* e *S* são extensivas, *G* é extensiva.

Tanto *A* como *G* têm unidades de energia (J ou cal). Entretanto, não são energias no sentido de serem conservadas. $G_{sis} + G_{viz}$ não necessita ser constante em um processo, nem tampouco $A_{sis} + A_{viz}$ precisa permanecer constante. Observe que *A* e *G* são definidas para qualquer sistema em que se pode associar valores significativos a *U, T, S, P* e *V*, e não somente para sistemas que se mantenham a *T* e *V* ou a *T* e *P* constantes.

Resumindo, vimos que:

Em um sistema fechado, capaz de efetuar somente trabalho *P-V*, a condição de equilíbrio material para *T* e *V* constantes é a minimização da energia de Helmholtz *A*, e a condição de equilíbrio material para *T* e *P* constantes é a minimização da energia de Gibbs *G*:

Figura 4.2

Para um sistema fechado, com somente trabalho *P-V*, a energia de Gibbs é minimizada se o equilíbrio é alcançado a *T* e *P* constantes.

$$dA = 0 \qquad \text{em equilíbrio, } T \text{ e } V \text{ constantes} \tag{4.18*}$$

$$dG = 0 \qquad \text{em equilíbrio, } T \text{ e } P \text{ constantes} \tag{4.19*}$$

onde dG é a variação infinitesimal de G devido a um avanço infinitesimal de uma reação química ou mudança de fase a T e P constantes.

EXEMPLO 4.1 ΔG e ΔA para uma mudança de fase

Calcule ΔG e ΔA para a vaporização de 1,00 mol de H_2O a 1,00 atm e 100°C. Use os dados do Probl. 2.49.

Temos $G \equiv H - TS$. Para esse processo, T é constante e $\Delta G = G_2 - G_1 = H_2 - TS_2 - (H_1 - TS_1) = \Delta H - T\,\Delta S$:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad T \text{ constante} \tag{4.20}$$

O processo é reversível e isotérmico, de modo que $dS = dq/T$ e $\Delta S = q/T$ [Eq. (3.24)]. Como P é constante e somente é realizado trabalho P-V, temos que $\Delta H = q_P = q$. Portanto, de acordo com (4.20) $\Delta G = q - T(q/T) = 0$. O resultado $\Delta G = 0$ faz sentido porque um processo reversível (em equilíbrio) em um sistema a T e P constantes implica que $dG = 0$ [Eq. (4.19)].

A partir de $A \equiv U - TS$, obtemos $\Delta A = \Delta U - T\,\Delta S$ a T constante. O uso de $\Delta U = q + w$ e $\Delta S = q/T$ dá $\Delta A = q + w - q = w$. O trabalho é o trabalho P-V reversível a pressão constante, de modo que $w = -\int_1^2 P\,dV = -P\,\Delta V$. A partir da massa específica a 100°C no Probl. 2.49, o volume molar da $H_2O(l)$ a 100°C é 18,8 cm^3/mol. Podemos obter com exatidão o V_m do gás usando a lei do gás ideal: $V_m = RT/P = 30{,}6 \times 10^3$ cm^3/mol. Portanto, $\Delta V = 30{,}6 \times 10^3$ cm^3 e

$$w = (-30{,}6 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ atm})(8{,}314 \text{ J})/(82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm}) = -3{,}10 \text{ kJ} = \Delta A$$

Exercício

Determine ΔG e ΔA para o congelamento de 1,00 mol de H_2O a 0°C e 1 atm. Use dados do Probl. 2.49. (*Resposta:* 0, $-0{,}16_5$ J.)

Qual é a relação entre a condição de equilíbrio pela minimização de G a P e T constantes e a condição de equilíbrio pela maximização de S_{univ}? Consideremos um sistema em equilíbrio térmico e mecânico em que ocorre uma reação química irreversível ou uma mudança de fase a T e P constantes. Como as vizinhanças sofrem um processo reversível isotérmico, $\Delta S_{viz} = q_{viz}/T = -q_{sis}/T$. Como P é constante, $q_{sis} = \Delta H_{sis}$ e $\Delta S_{viz} = -\Delta H_{sis}/T$. Temos $\Delta S_{univ} = \Delta S_{viz} + \Delta S_{sis}$ e

$$\Delta S_{univ} = -\Delta H_{sis}/T + \Delta S_{sis} = -(\Delta H_{sis} - T\,\Delta S_{sis})/T = -\Delta G_{sis}/T$$

$$\Delta S_{univ} = -\Delta G_{sis}/T \quad \text{sistema fechado, } T \text{ e } P \text{ constantes, somente trabalho } P\text{-}V \tag{4.21}$$

em que se usou (4.20). ***A diminuição de G_{sis} à medida que o sistema evolui até o equilíbrio a T e P constantes corresponde a um aumento proporcional de S_{univ}.*** A espontaneidade da reação é favorecida tendo ΔS_{sis} positiva e tendo ΔS_{viz} positiva. Um ΔH_{sis} negativo (uma reação exotérmica) favorece a espontaneidade da reação, porque o calor transferido para as vizinhanças aumenta a entropia das vizinhanças ($\Delta S_{viz} = -\Delta H_{sis}/T$).

Os nomes "função trabalho" e "energia livre de Gibbs" têm a seguinte origem. Vamos suprimir a restrição de que somente se pode realizar trabalho P-V. De (4.11) temos que para um sistema fechado em equilíbrio térmico e mecânico, $dA \le -S\,dT + dw$. Para um processo a temperatura constante em tal sistema, $dA \le dw$. Em um processo isotérmico finito, $\Delta A \le w$. Nossa convenção é que w é o trabalho realizado *sobre* o sistema. O trabalho w_{pelo}, realizado

pelo sistema sobre as vizinhanças é $w_{pelo} = -w$, e $\Delta A \leq -w_{pelo}$ para um processo isotérmico. A multiplicação de uma desigualdade por -1 inverte o sentido da desigualdade; portanto,

$$w_{pelo} \leq -\Delta A \qquad T \text{ constante, sistema fechado} \qquad (4.22)$$

O termo "função trabalho" (*Arbeitsfunktion*) para A surge de (4.22). O trabalho realizado pelo sistema em um processo isotérmico é menor ou igual ao negativo da variação da função de estado A. O sinal de igual em (4.22) é válido para um processo reversível. Além disso, $-\Delta A$ é uma quantidade constante para uma dada mudança de estado. Portanto, o trabalho máximo produzido por um sistema fechado em um processo *isotérmico* entre dois estados dados é obtido quando o processo é realizado reversivelmente.

Observe que o trabalho w_{pelo} realizado por um sistema pode ser maior ou menor que $-\Delta U$, a diminuição de energia interna do sistema. Para qualquer processo em um sistema fechado, $w_{pelo} = -\Delta U + q$. O calor q que flui para dentro do sistema é a fonte de energia que faz com que w_{pelo} seja diferente de $-\Delta U$. Relembre que no ciclo de Carnot, $\Delta U = 0$ e $w_{pelo} > 0$.

Vamos agora considerar G. A partir de $G = A + PV$, temos $dG = dA + P\,dV + V\,dP$, e usando (4.11) para dA resulta $dG \leq -S\,dT + dw + P\,dV + V\,dP$ para um sistema fechado em equilíbrio térmico e mecânico. Para um processo a T e P constantes em tal sistema,

$$dG \leq dw + P\,dV \qquad T \text{ e } P \text{ constantes, sistema fechado} \qquad (4.23)$$

Vamos dividir o trabalho em trabalho P-V e trabalho que não seja P-V, $w_{\text{não } P\text{-}V}$. (O tipo mais comum de $w_{\text{não } P\text{-}V}$ é o trabalho elétrico.) Se o trabalho P-V é realizado de forma mecanicamente reversível, então $dw = -P\,dV + dw_{\text{não } P\text{-}V}$; a Eq. (4.23) se transforma em $dG \leq dw_{\text{não } P\text{-}V}$ ou $\Delta\leq = -\Delta G \leq w_{\text{não } P\text{-}V} = -w_{\text{pelo,não } P\text{-}V}$. Portanto,

$$\Delta G \leq w_{\text{não } P\text{-}V} \text{ e } w_{\text{pelo,não } P\text{-}V} \leq -\Delta G \qquad T \text{ e } P \text{ constantes, sistema fechado} \qquad (4.24)$$

Para uma mudança reversível, o sinal de igual é válido e $w_{\text{pelo,não } P\text{-}V} = -\Delta G$. Em muitos casos (por exemplo, uma pilha, um organismo vivo), o trabalho de expansão P-V não é trabalho útil, porém $w_{\text{pelo,não } P\text{-}V}$ é o trabalho útil feito pelo sistema. A grandeza $-\Delta G$ *é igual ao trabalho máximo possível de não expansão,* $w_{\text{pelo,não } P\text{-}V}$, *realizado por um sistema em um processo a T e P constantes*. Decorre daqui o termo "energia livre". (Naturalmente, para um sistema com somente trabalho P-V, $dw_{\text{pelo,não } P\text{-}V} = 0$ e $dG = 0$ em um processo reversível, isotérmico e isobárico.) Exemplos de trabalho de não expansão em sistemas biológicos são o trabalho de contração dos músculos e a transmissão de impulsos nervosos (Seção 13.15).

Resumo

A maximização de S_{univ} fornece as seguintes condições de equilíbrio. Quando um sistema fechado capaz de realizar somente trabalho P-V é mantido a T e V constantes, a condição para o equilíbrio material (quer dizer, equilíbrio de fases e equilíbrio de reação) é que a função de Helmholtz, A (definida por $A \equiv U - TS$), é mínima. Quando um sistema é mantido a T e P constantes, a condição de equilíbrio material é a minimização da função de Gibbs, $G \equiv H - TS$.

4.4 RELAÇÕES TERMODINÂMICAS PARA UM SISTEMA EM EQUILÍBRIO

Na seção anterior introduzimos duas novas funções de estado termodinâmicas, A e G. Aplicaremos as condições do equilíbrio material (4.18) e (4. 19) da Seção 4.6. Antes de fazermos isso, investigaremos as propriedades de A e G. De fato, nesta seção consideraremos o tema mais amplo das relações termodinâmicas entre todas as funções de estado em sistemas em equilíbrio. Como um sistema que experimenta um processo reversível passa somente através de estados de equilíbrio, consideraremos processos reversíveis nesta seção.

Equações Básicas

Todas as relações termodinâmicas entre funções de estado podem ser obtidas a partir de seis equações básicas. A primeira lei para um sistema fechado é $dU = dq + dw$. Se somente é possível trabalho P-V e se o trabalho é feito reversivelmente, então $dw = dw_{rev} = -P\,dV$. Para

um processo reversível, a relação $dS = dq_{rev}/T$ [Eq. (3.20)] proporciona $dq = dq_{rev} = T\,dS$. Portanto, nessas condições, $dU = T\,dS - P\,dV$. Essa é a primeira equação básica; ela combina a primeira e a segunda leis. As três equações básicas seguintes são as definições de H, A e G [Eqs. (2.45), (4.14) e (4.17)]. Finalmente, temos as equações de C_P e C_V, $C_V = dq_V/dT = (\partial U/\partial T)_V$ e $C_P = dq_P/dT = (\partial H/\partial T)_P$ [Eqs. (2.51) a (2.53)]. As seis equações básicas são

$$dU = T\,dS - P\,dV \quad \text{sistema fechado, processo reversível, somente trabalho } P\text{-}V \qquad \textbf{(4.25)*}$$

$$H \equiv U + PV \qquad \textbf{(4.26)*}$$

$$A \equiv U - TS \qquad \textbf{(4.27)*}$$

$$G \equiv H - TS \qquad \textbf{(4.28)*}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{sistema fechado em equilíbrio, somente trabalho } P\text{-}V \qquad \textbf{(4.29)*}$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad \text{sistema fechado em equilíbrio, somente trabalho } P\text{-}V \qquad \textbf{(4.30)*}$$

As capacidades caloríficas C_V e C_P têm expressões alternativas que são também equações básicas. Considere um fluxo reversível de calor acompanhado por uma variação de temperatura dT. Por definição, $C_X = dq_X/dT$, onde X é a variável (P ou V) que é mantida constante. Porém, $dq_{rev} = T\,dS$, e temos $C_X = T\,dS/dT$, onde dS/dT é obtido a X constante. Substituindo X por V e P, temos

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \qquad C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad \text{sistema fechado em equilíbrio} \qquad \textbf{(4.31)*}$$

As capacidades caloríficas C_P e C_V são propriedades importantes, uma vez que nos permitem determinar as velocidades de variação de U, H e S em relação à temperatura [Eqs. (4.29) a (4.31)].

A relação $dU = T\,dS - P\,dV$ em (4.25) se aplica para um processo reversível em um sistema fechado. Vamos considerar processos que mudam a composição do sistema. Existem duas formas de mudar a composição. Primeiro, podemos adicionar ou retirar uma ou mais substâncias. Entretanto, o requisito de um sistema fechado ($dU \neq dq + dw$ para um sistema aberto) exclui a adição ou remoção de matéria. Segundo, a composição pode variar devido a reações químicas ou ao transporte de matéria de uma fase para outra no sistema. A forma habitual de realizar uma reação química consiste em misturar as substâncias químicas e deixá-las alcançar o equilíbrio. Essa reação química espontânea é irreversível, pois o sistema passa através de estados de não equilíbrio. O requisito de reversibilidade ($dq \neq T\,dS$ para uma transformação química irreversível) exclui uma reação química realizada de forma habitual. De igual modo, se colocamos várias fases juntas e permitimos que alcancem o equilíbrio, temos uma mudança irreversível na composição. Por exemplo, se adicionamos um punhado de sal na água, o processo de dissolução passa por estados de não equilíbrio e é irreversível. A equação $dU = T\,dS - P\,dV$ não se aplica a tais mudanças irreversíveis de composição em um sistema fechado.

Podemos, se quisermos, realizar uma mudança reversivelmente na composição em um sistema fechado. Se começamos com um sistema que se encontra inicialmente em equilíbrio material e variamos reversivelmente a temperatura ou a pressão, obtemos, de forma geral, um deslocamento da posição de equilíbrio, e esse deslocamento é reversível. Por exemplo, se temos uma mistura em equilíbrio de N_2, H_2 e NH_3 (junto com um catalisador) e lenta e reversivelmente variamos T ou P, a posição do equilíbrio químico se desloca. Essa mudança de composição é reversível, porque o sistema fechado passa somente através de estados de equilíbrio. Para esse tipo de mudança reversível de composição, podemos aplicar $dU = T\,dS - P\,dV$.

Nesta seção somente se estudam processos reversíveis em sistemas fechados. Geralmente, fixa-se a composição do sistema, mas as equações desta seção também se aplicam a processos em que a composição do sistema fechado muda reversivelmente, com o sistema passando exclusivamente através de estados de equilíbrio.

As Equações de Gibbs

Vamos agora obter as expressões para dH, dA e dG que correspondem a $dU = T\,dS - P\,dV$ [Eq. (4.25)] para dU. A partir de $H \equiv U + PV$ e $dU = T\,dS - P\,dV$, temos

$$\begin{aligned} dH &= d(U + PV) = dU + d(PV) = dU + P\,dV + V\,dP \\ &= (T\,dS - P\,dV) + P\,dV + V\,dP \\ dH &= T\,dS + V\,dP \end{aligned} \qquad (4.32)$$

De forma similar,

$$\begin{aligned} dA &= d(U - TS) = dU - T\,dS - S\,dT = T\,dS - P\,dV - T\,dS - S\,dT \\ &= -S\,dT - P\,dV \\ dG &= d(H - TS) = dH - T\,dS - S\,dT = T\,dS + V\,dP - T\,dS - S\,dT \\ &= -S\,dT + V\,dP \end{aligned}$$

onde se usou (4.32).

Reumindo as expressões para dU, dH, dA e dG, temos

$$dU = T\,dS - P\,dV \qquad \textbf{(4.33)*}$$

$$dH = T\,dS + V\,dP \qquad (4.34)$$

$$dA = -S\,dT - P\,dV \qquad (4.35)$$

$$dG = -S\,dT + V\,dP \qquad \textbf{(4.36)*}$$

sistema fechado, processo reversível, somente trabalho P-V

Essas são as **equações de Gibbs**. A primeira pode ser escrita a partir da primeira lei $dU = dq + dw$ e do conhecimento das expressões de dw_{rev} e dq_{rev}. As outras três se obtêm facilmente a partir da primeira, mediante as definições de H, A e G. Assim, não é necessário memorizá-las. A expressão de dG se usa com tanta frequência que se economiza tempo memorizando-a.

A equação de Gibbs $dU = T\,dS - P\,dV$ implica que U é considerado uma função das variáveis S e V. A partir de $U = U(S, V)$, temos [Eq. (1.30)]

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Como dS e dV são arbitrárias e independentes entre si, comparando essa equação com $dU = T\,dS - P\,dV$, resulta:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \qquad (4.37)$$

Uma forma rápida de obter essas equações é primeiro fazer $dV = 0$ em $dU = T\,dS - P\,dV$ para dar $(\partial U/\partial S)_V = T$, e fazer em seguida $dS = 0$ em $dU = T\,dS - P\,dV$ para obter $(\partial U/\partial V)_S = -P$. [Observe da primeira equação em (4.37) que um aumento na energia interna a volume constante aumentará sempre a entropia.] As outras três equações de Gibbs (4.34) a (4.36) proporcionam de maneira similar $(\partial H/\partial S)_P = T$, $(\partial H/\partial P)_S = V$, $(\partial A/\partial T)_V = -S$, $(\partial A/\partial V)_T = -P$, e

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad (4.38)$$

Nosso objetivo é ser capaz de expressar qualquer propriedade termodinâmica de um sistema em equilíbrio em função de grandezas facilmente medidas experimentalmente. *O poder da termodinâmica é permitir que propriedades que são difíceis de medir experimentalmente possam ser expressas em termos de grandezas facilmente mensuráveis experimentalmente.* As propriedades facilmente medidas que mais se usam com este fim são [Eqs. (1.43) e (1.44)]:

$$C_P(T, P), \qquad \alpha(T, P) \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad \kappa(T, P) \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad \textbf{(4.39)*}$$

Como são funções de estado, elas são funções de T, de P e de composição. Estamos considerando principalmente sistemas de composição constante, de modo que omitimos a dependência em relação à composição. Observe que α e κ podem ser determinados a partir da equação de estado $V = V(T, P)$ se esta equação é conhecida.

A Relação de Reciprocidade de Euler

Para relacionar uma propriedade desejada com C_P, α e κ usamos as equações básicas (4.25) a (4.31) e identidades matemáticas entre derivadas parciais. Antes de continuar, existe outra identidade entre derivadas parciais que necessitamos. Se z é uma função de x e y, então [Eq. (1.30)]

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \equiv M\,dx + N\,dy \tag{4.40}$$

de onde definimos as funções M e N como

$$M \equiv (\partial z/\partial x)_y, \qquad N \equiv (\partial z/\partial y)_x \tag{4.41}$$

Da Eq. (1.36), a ordem das derivadas parciais carece de importância:

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) \tag{4.42}$$

Logo, as Eqs. (4.40) a (4.42) dão

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \qquad \text{se} \quad dz = M\,dx + N\,dy \tag{4.43*}$$

A Eq. (4.43) é a **relação de reciprocidade de Euler**. Como M aparece na frente de x na expressão para dz, M é $(\partial z/\partial x)_y$; e como queremos comparar as derivadas parciais de segunda ordem mistas, tomamos $(\partial M/\partial y)_x$.

Relações de Maxwell

A equação de Gibbs (4.33) para dU é

$$dU = T\,dS - P\,dV = M\,dx + N\,dy \quad \text{onde } M \equiv T, N \equiv -P, x \equiv S, y \equiv V$$

A relação de Euler $(\partial M/\partial y)_x = (\partial N/\partial x)_y$ dá

$$(\partial T/\partial V)_S = [\partial(-P)/\partial S]_V = -(\partial P/\partial S)_V$$

Aplicando a relação de Euler às outras três equações de Gibbs, resultam mais três relações termodinâmicas. Encontramos (Probl. 4.5):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \tag{4.44}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{4.45}$$

Essas são as **relações de Maxwell** (por James Clerk Maxwell, um dos físicos mais importantes do século XIX). As duas primeiras relações de Maxwell não são muito usadas. Entretanto, as duas últimas são muito importantes, pois relacionam as variações isotérmicas da entropia em relação à pressão e ao volume com propriedades medidas experimentalmente.

As equações em (4.45) são exemplos das poderosas e importantes relações que nos fornece a termodinâmica. Vamos supor que queremos conhecer o efeito de uma variação isotérmica da pressão sobre a entropia de um sistema. Não podemos dispor de um medidor de entropia para medir S à medida que P varia. Entretanto, a relação $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ em (4.45) nos indica que tudo o que devemos fazer é medir a velocidade de variação do volume do sistema com a temperatura a P constante, e essa simples medida nos permite calcular a velocidade de variação da entropia do sistema em relação à pressão a T constante.

Dependência das Funções de Estado em Relação a *T*, *P* e *V*

Estudaremos agora a dependência entre U, H, S e G e as variáveis do sistema. As variáveis independentes mais comuns são T e P. Relacionaremos as variações de H, S e G em relação a P e T com as grandezas medidas experimentalmente de forma direta C_P, α e κ. Para U, a grandeza $(\partial U/\partial V)_T$ aparece com mais frequência que $(\partial U/\partial P)_T$, de modo que determinaremos as variações de U com a temperatura e o volume.

Dependência de *U* em Relação ao Volume

Queremos $(\partial U/\partial V)_T$, que foi discutido no final da Seção 2.6. A equação de Gibbs (4.33) dá $dU = T\,dS - P\,dV$. A derivada parcial $(\partial U/\partial V)_T$ corresponde a um processo isotérmico. Para um processo isotérmico, a equação $dU = T\,dS - P\,dV$ se transforma em

$$dU_T = T\,dS_T - P\,dV_T \tag{4.46}$$

onde o subscrito T indica que as variações infinitesimais dU, dS e dV são para um processo a T constante. Como o que queremos é $(\partial U/\partial V)_T$, dividimos (4.46) por dV_T, a variação infinitesimal de volume a T constante, para obter

$$\frac{dU_T}{dV_T} = T\frac{dS_T}{dV_T} - P$$

De acordo com a definição de derivada parcial, a grandeza dU_T/dV_T é a derivada parcial $(\partial U/\partial V)_T$ e temos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

Aplicando a relação de reciprocidade de Maxwell (4.43) à equação de Gibbs $dA = -S\,dT - P\,dV$ [(Eq. (4.35] obtemos a relação de Maxwell $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ [Eq. (4.45)]. Portanto,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{\alpha T}{\kappa} - P \tag{4.47}$$

onde se usou $(\partial P/\partial T)_V = \alpha/\kappa$ [Eq. (1.45)]. A Eq. (4.47) é a expressão que procurávamos para $(\partial U/\partial V)_T$ em função de propriedades facilmente medidas experimentalmente.

Dependência de *U* em Relação à Temperatura

A equação básica (4.29) é a relação desejada: $(\partial U/\partial T)_V = C_V$.

Dependência de *H* em Relação à Temperatura

A equação básica (4.30) é a relação desejada: $(\partial H/\partial T)_P = C_P$.

Dependência de *H* em Relação à Pressão

Queremos $(\partial H/\partial P)_T$. Partindo da equação de Gibbs $dH = T\,dS + V\,dP$ [Eq. (4.34)], impondo a condição de T constante e dividindo por dP_T, obtemos $dH_T/dP_T = T\,dS_T/dP_T + V$, ou

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

Aplicando a relação de reciprocidade de Euler a $dG = -S\,dT + V\,dP$ obtemos $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ [Eq. (4.45)]. Portanto,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = -TV\alpha + V \tag{4.48}$$

Dependência de *S* em Relação à Temperatura

A equação básica para C_P (4.31) é a relação que buscamos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \tag{4.49}$$

Dependência de S em Relação à Pressão

A relação de reciprocidade de Euler aplicada à equação de Gibbs $dG = -S\,dT + V\,dP$ nos dá

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\alpha V \qquad (4.50)$$

como já se assinalou na Eq. (4.45).

Dependência de G em Relação à Temperatura e à Pressão

Em $dG = -S\,dT + V\,dP$ consideramos $dP = 0$ para obter $(\partial G/\partial T)_P = -S$. Em $dG = -S\,dT + V\,dP$ consideramos $dT = 0$ para obter $(\partial G/\partial P)_T = V$. Portanto [Eq. (4.38)],

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad (4.51)$$

Resumo da Determinação da Dependência das Funções de Estado em Relação a T, P e V

Para encontrar as derivadas $(\partial/\partial P)_T$, $(\partial/\partial V)_T$, $(\partial/\partial T)_V$ ou $(\partial/\partial T)_P$ das funções de estado U, H, A ou G, consideramos primeiro a equação de Gibbs correspondente a dU, dH, dA ou dG [Eqs. (4.33) a (4.36)], impomos a condição de T, V ou P constante, dividimos por dP_T, dV_T, dT_V ou dT_P, e caso seja necessário, usamos uma das relações de Maxwell (4.45) ou as relações para capacidades caloríficas (4.31) para eliminar $(\partial S/\partial V)_T$, $(\partial S/\partial P)_T$, $(\partial S/\partial T)_V$ ou $(\partial S/\partial T)_P$. Para encontrar $(\partial U/\partial V)_T$ e $(\partial H/\partial T)_P$ é mais rápido escrever simplesmente as equações de C_V e C_P (4.29) e (4.30).

Quando se obtêm identidades termodinâmicas, é fácil recordar que as dependências de S com T [as derivadas $(\partial S/\partial T)_P$ e $(\partial S/\partial T)_V$] se relacionam com C_P e C_V [Eq. (4.31)] e as dependências de S com o volume e a pressão [as derivadas $(\partial S/\partial P)_T$ e $(\partial S/\partial V)_T$] são dadas pelas relações de Maxwell (4.45). Não é necessário memorizar (4.45), uma vez que essas relações podem ser deduzidas facilmente a partir das equações de Gibbs para dA e dG utilizando a relação de reciprocidade de Euler.

Como um lembrete, as equações desta seção se aplicam a um sistema fechado de composição fixa e também a sistemas fechados em que a composição muda reversivelmente.

Magnitude das Dependências de U, H, S e G com T, P e V

Temos que $(\partial U_m/\partial T)_V = C_{V,m}$ e $(\partial H_m/\partial T)_P = C_{P,m}$. As capacidades caloríficas $C_{P,m}$ e $C_{V,m}$ são sempre positivas e geralmente não são pequenas. Portanto, U_m e H_m aumentam rapidamente com a temperatura (Fig. 5.11). Uma exceção é em temperatura muito baixa, uma vez que $C_{P,m}$ e $C_{V,m}$ tendem a zero à medida que T tende ao zero absoluto (Seções 2.11 e 5.7).

Utilizando (4.47) e dados experimentais, encontramos (conforme discutido mais tarde nesta seção) que $(\partial U/\partial V)_T$ (que é uma medida da força das interações moleculares) é zero para os gases ideais, é pequeno para os gases reais a pressões baixas e moderadas, é significativo para gases a altas pressões e muito grande para sólidos e líquidos.

Com base em (4.48) e nos dados experimentais típicos (Probl. 4.8), encontramos que $(\partial H_m/\partial P)_T$ é muito pequena para sólidos e líquidos. É necessário aplicar pressões muito elevadas para produzir variações significativas na energia interna e na entalpia de um sólido ou de um líquido. Para gases ideais $(\partial H_m/\partial P)_T = 0$ (Probl. 4.21) e para gases reais $(\partial H_m/\partial P)_T$ normalmente é pequena.

A partir de $(\partial S/\partial T)_P = C_P/T$, deduz-se que a entropia S aumenta rapidamente com T (Fig. 5.11).

Temos $(\partial S_m/\partial P)_T = -\alpha V_m$. Como assinalamos na Seção 1.7, α é maior para os gases que para as fases condensadas. Além disso, V_m em temperaturas e pressões usuais é por volta de 10^3 vezes maior para os gases que para os sólidos e líquidos. Assim, a variação da entropia com a pressão é pequena para os líquidos e sólidos, porém é importante para os gases. Como α é positivo para os gases, a entropia de um gás diminui rapidamente ao aumentar a pressão (e diminuir o volume); lembre da Eq. (3.30) para os gases ideais.

Para G, temos que $(\partial G_m/\partial P)_T = V_m$. Para sólidos e líquidos, o volume molar é relativamente pequeno, de modo que G_m, para fases condensadas, é pouco sensível a variações moderadas da pressão, fato que levaremos em conta frequentemente. Para os gases, V_m é grande e G_m aumenta rapidamente quando P aumenta (devido principalmente à diminuição de S ao aumentar P).

Também temos $(\partial G/\partial T)_P = -S$. Entretanto, a termodinâmica não define entropias absolutas — somente diferenças de entropia. A entropia S tem uma constante aditiva arbitrária. Assim, $(\partial G/\partial T)_P$ não tem significado físico em termodinâmica e é impossível medir $(\partial G/\partial T)_P$ de um sistema. Entretanto, a partir de $(\partial G/\partial T)_P = -S$ podemos obter $(\partial \Delta G/\partial T)_P = -\Delta S$. Essa equação sim, tem significado físico.

Em resumo: para *sólidos* e *líquidos*, as variações de temperatura geralmente têm efeitos significativos sobre as propriedades termodinâmicas, mas os efeitos da pressão são pequenos, exceto se estão envolvidas variações muito grandes de pressão. Para os *gases* em pressões não muito altas, as variações de temperatura geralmente influem de forma significativa nas propriedades termodinâmicas e as variações de pressão só têm efeitos significativos nas propriedades que envolvem a entropia (por exemplo, em S, A, G), mas geralmente afetam somente ligeiramente as propriedades que não envolvem S (por exemplo U, H, C_P).

Coeficiente de Joule-Thomson

Expressaremos agora algumas propriedades termodinâmicas em função de grandezas facilmente mensuráveis experimentalmente. Começamos com o coeficiente de Joule-Thomson $\mu_{JT} \equiv (\partial T/\partial P)_H$. A Equação (2.65) dá $\mu_{JT} = -(\partial H/\partial P)_T/C_P$. Substituindo $(\partial H/\partial P)_T$ em (4.48), obtemos

$$\mu_{JT} = (1/C_P)[T(\partial V/\partial T)_P - V] = (V/C_P)(\alpha T - 1) \tag{4.52}$$

que relaciona μ_{JT} com α e C_P.

Diferença entre as Capacidades Caloríficas

De acordo com a Eq. (2.61), $C_P - C_V = [(\partial U/\partial V)_T + P]\,(\partial V/\partial T)_P$. A substituição de $(\partial U/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - P$ [Eq. (4.47)] dá $Cp - C_V = (\alpha T/\kappa)(\partial V/\partial T)_P$. Utilizando $\alpha \equiv V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$, temos

$$C_P - C_V = TV\alpha^2/\kappa \tag{4.53}$$

Para fases condensadas (sólidos ou líquidos), C_P é medido facilmente, porém C_V é difícil de medir. A Eq. (4.53) serve para calcular C_V a partir do valor medido de C_P.

Observe o seguinte: (1) Quando $T \to 0$, $C_P \to C_V$. (2) É possível demonstrar que a compressibilidade κ é sempre positiva (*Zemanzsky e Dittman*, seção 14-9). Logo, $C_P \geq C_V$. (3) Se $\alpha = 0$, então $C_P = C_V$. O volume molar da água líquida a 1 atm alcança um mínimo a 3,98°C (Fig. 1.5). Em consequência, $(\partial V/\partial T)_P = 0$ e $\alpha = 0$ para a água nesta temperatura. Portanto, $C_P = C_V$ para a água a 1 atm e 3,98°C.

EXEMPLO 4.2 $C_P - C_V$

Para a água a 30°C e 1 atm: $\alpha = 3{,}04 \times 10^{-4}$ K^{-1}, $\kappa = 4{,}52 \times 10^{-5}$ atm^{-1} $= 4{,}46 \times 10^{-10}$ m^2/N, $C_{P,m} = 75{,}3$ J/(mol K), $V_m = 18{,}1$ cm^3/mol. Determine a $C_{V,m}$ da água a 30°C e 1 atm.

A divisão de (4.53) pelo número de mols da água dá $C_{P,m} - C_{V,m} = TV_m\alpha^2/\kappa$. Temos então,

$$\frac{TV_m\alpha^2}{\kappa} = \frac{(303\text{ K})(18{,}1 \times 10^{-6}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1})(3{,}04 \times 10^{-4}\text{ K}^{-1})^2}{4{,}46 \times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{ N}}$$

$$TV_m\alpha^2/\kappa = 1{,}14\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

$$C_{V,m} = 74{,}2\text{ J/(mol K)} \tag{4.54}$$

Para a água líquida a 30°C e 1 atm, há pouca diferença entre $C_{P,m}$ e $C_{V,m}$. Isso é devido ao pequeno valor do α da água a 30°C; α é zero a 4°C e a 30°C ainda é pequeno.

Exercício

Para a água a 95°C e 1 atm: $\alpha = 7{,}232 \times 10^{-4}\ K^{-1}$, $\kappa = 4{,}81 \times 10^{-5}\ bar^{-1}$ $c_P = 4{,}210$ J/(g K) e $\rho = 0{,}96189$ g/cm³. Determine c_V para a água a 95°C e 1 atm. [*Resposta:* 3,794 J/(g K).]

O uso de (4.53) e valores experimentais de $C_{P,m}$, para calcular $C_{V,m}$ para sólidos e líquidos proporcionam os seguintes resultados a 25°C e 1 atm:

Substância	Cu(s)	NaCl(s)	I_2(s)	C_6H_6(l)	CS_2(l)	CCl_4(l)
$C_{V,m}$/[J/(mol K)]	23,8	47,7	48	95	47	91
$C_{P,m}$/[J/(mol K)]	24,4	50,5	54	136	76	132

O valores de $C_{P,m}$ e $C_{V,m}$ são em geral parecidos nos sólidos, *porém muito diferentes nos líquidos*.

$(\partial U/\partial V)_T$ de um Gás Ideal

Um gás ideal obedece à equação de estado $PV = nRT$, enquanto um gás perfeito obedece tanto $PV = nRT$ como $(\partial U/\partial V)_T = 0$. Para um gás ideal, $(\partial P/\partial T)_V = nR/V$, e a Eq. (4.47) dá $(\partial U/\partial V)_T = nRT/N - P = P - P = 0$.

$$(\partial U/\partial V)_T = 0 \qquad \text{gás ideal} \tag{4.55}$$

Provamos que *todos os gases ideais são perfeitos*, de modo que não existe distinção entre um gás ideal e um gás perfeito. De agora em diante deixaremos de usar a denominação "gás perfeito".

$(\partial U/\partial V)_T$ de Sólidos, Líquidos e Gases Não Ideais

A pressão interna $(\partial U/\partial V)_T$ é, como se indicou na Seção 2.6, uma medida das interações intermoleculares em uma substância. A relação $(\partial U/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - P$ [Eq. (4.47)] nos permite determinar $(\partial U/\partial V)_T$ a partir de dados experimentais. Para sólidos, com os valores típicos $\alpha = 10^{-4,5}\ K^{-1}$ e $\kappa = 10^{-5,5}\ atm^{-1}$ (Seção 1.7), temos a 25°C e 1 atm:

$$(\partial U/\partial V)_T \approx (10^{-4,5}\ K^{-1})(300\ K)(10^{5,5}\ atm) - 1\ atm \approx 3000\ atm \approx 300\ J/cm^3$$

Para líquidos, e usando de novo valores típicos de α e κ a 25°C e 1 atm:

$$(\partial U/\partial V)_T \approx (10^{-3}\ K^{-1})(300\ K)(10^{4}\ atm) \approx 3000\ atm \approx 300\ J/cm^3$$

Os valores grandes de $(\partial U/\partial V)_T$ indicam forças intermoleculares fortes nos sólidos e nos líquidos.

EXEMPLO 4.3 $(\partial U/\partial V)_T$ para um gás não ideal

Calcule $(\partial U/\partial V)_T$ para o N_2 gasoso a 25°C e 1 atm utilizando a equação de van der Waals e as constantes de van der Waals da Seção 8.4.

A equação de van der Waals (1.39) é

$$(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT \tag{4.56}$$

Temos $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$ [Eq. (4.47)]. Resolvendo a equação de van der Waals para P e fazendo a derivada $(\partial/\partial T)_V$, temos

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \qquad \text{e} \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}\right) = \frac{an^2}{V^2} \tag{4.57}$$

Da Seção 8.4, temos que $a = 1{,}35 \times 10^6$ cm^6 atm mol^{-2} para o N_2. A 25°C e 1 atm, o gás é aproximadamente ideal e V/n pode ser determinado, com um pequeno erro, a partir de $PV = nRT$. Obtemos $V/n = 24{,}5 \times 10^3$ cm^3/mol. Desse modo,

$$\begin{aligned}(\partial U/\partial V)_T &= (1{,}35 \times 10^6 \text{ cm}^6 \text{ atm/ mol}^2)/(24{,}5 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{ mol})^2 \\ &= (0{,}0022 \text{ atm})(8{,}314 \text{ J})/(82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm}) = 0{,}00023 \text{ J/ cm}^3 \\ &= 0{,}23 \text{ J/ L}\end{aligned} \tag{4.58}$$

O valor diminuto de $(\partial U/\partial V)_T$ indica que as forças intermoleculares no N_2 gasoso a 25°C e 1 atm são muito pequenas.

Exercício

Utilize a equação de van der Waals e os dados da Seção 8.4 para calcular $(\partial U/\partial V)_T$ para o $HCl(g)$ a 25°C e 1 atm. Por que o $(\partial U/\partial V)_T$ é maior para o $HCl(g)$ do que para $N_2(g)$? [*Resposta:* 0,0061 atm = 0,62 J/L.]

U_{intermol} de um líquido pode ser obtida como sendo igual a $-\Delta U$ de vaporização.

4.5 CÁLCULO DE VARIAÇÕES DE FUNÇÕES DE ESTADO

A Seção 2.9 discutiu o cálculo de ΔU e ΔH em um processo, e na Seção 3.4 estudamos como calcular ΔS. Essas discussões estavam incompletas, pois não dispúnhamos de expressões para $(\partial U/\partial V)_T$, $(\partial H/\partial P)_T$ e $(\partial S/\partial P)_T$ no parágrafo 8 da Seção 3.4. Agora temos expressões para essas grandezas. Conhecendo como variam U, H e S com T, P e V, podemos determinar ΔU, ΔH e ΔS para um processo arbitrário em um sistema fechado de composição constante. Também vamos considerar o cálculo de ΔA e ΔG.

Cálculo de ΔS

Suponhamos que um sistema fechado de composição constante vá do estado (P_1, T_1) até o estado (P_2, T_2) por um caminho qualquer, incluindo possivelmente um caminho irreversível. A entropia do sistema é uma função de T e P; $S = S(T,P)$ e

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{C_P}{T}\,dT - \alpha V\,dP \tag{4.59}$$

onde foram usadas (4.49) e (4.50). Integrando, obtemos

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{C_P}{T}\,dT - \int_1^2 \alpha V\,dP \tag{4.60}$$

Como C_P, α e V dependem de T e P, essas integrais são integrais de linha [ao contrário da integral na equação de ΔS para um gás perfeito (3.30)].

Como S é uma função de estado, ΔS é independente do caminho utilizado para ligar os estados 1 e 2. Um caminho conveniente (Fig. 4.3) consiste primeiro em manter P constante em P_1 e variar T de T_1 a T_2. A seguir, T é mantido constante em T_2, e variamos P de P_1 a P_2. Na etapa (*a*), $dP = 0$, e (4.60) dá

$$\Delta S_a = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T}\,dT \qquad P \text{ constante} = P_1 \tag{4.61}$$

Quando P é mantida constante, C_P em (4.61) depende somente de T, e temos uma integral ordinária, que pode ser calculada facilmente se conhecemos como C_P varia com T. Para a etapa (*b*), $dT = 0$, e (4.60) dá

$$\Delta S_b = -\int_{P_1}^{P_2} \alpha V\,dP \qquad T \text{ constante} = T_2 \tag{4.62}$$

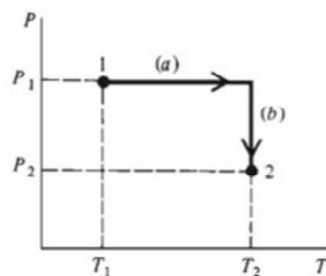



Figura 4.3

Caminho para o cálculo de ΔS ou ΔH.

Quando T é mantida constante, α e V em (4.62) são funções de P exclusivamente, e a integral é uma integral ordinária. ΔS para o processo $(P_1, T_1) \to (P_2, T_2)$ é igual a $\Delta S_a + \Delta S_b$.

Se o sistema sofre uma transição de fase durante um processo, temos que efetuar um tratamento diferente para esse caminho. Por exemplo, para calcular ΔS para a transformação do gelo a −5°C e 1 atm em água líquida a 5°C e 1 atm, usamos (4.61) para calcular a variação de entropia correspondente ao aquecimento do gelo até 0°C e para o aquecimento da água de 0°C a 5°C, porém temos que adicionar também a variação de entropia [Eq. (3.25)] para o processo de fusão. Durante a fusão, $C_P \equiv dq_P/dT$ é infinito, e a Eq. (4.61) não é válida.

EXEMPLO 4.4 ΔS quando T e P variam

Calcule ΔS quando 2,00 mol de água evoluem de 27°C e 1 atm para 37°C e 40 atm. Use os dados do Exemplo 4.2 e despreze as variações de $C_{P,m}$, α e V_m com a pressão e a temperatura.

A Eq. (4.61) dá $\Delta S_a = \int_{300\,K}^{310\,K} (nC_{P,m}/T)\,dT$, onde a integração é em $P = P_1 = 1$ atm. Desprezando a pequena dependência de $C_{P,m}$ com a temperatura, temos

$$\Delta S_a = (2{,}00 \text{ mol})[75{,}3 \text{ J/(mol K)}] \ln (310/300) = 4{,}94 \text{ J/K}$$

A Eq. (4.62) dá $\Delta S_b = -\int_{1\,atm}^{40\,atm} \alpha n V_m\, dP$, onde a integração é em $T = T_2 = 310$ K. Desprezando a variação de α e V_m com a pressão, e admitindo que seus valores a 30°C são próximos dos seus valores a 37°C, temos

$$\begin{aligned} \Delta S_b &= -(0{,}000304 \text{ K}^{-1})(2{,}00 \text{ mol})(18{,}1 \text{ cm}^3/\text{mol})(39 \text{ atm}) \\ &= -0{,}43 \text{ cm}^3 \text{ atm/K} = -(0{,}43 \text{ cm}^3 \text{ atm/K})(8{,}314 \text{ J})/(82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm}) \\ &= -0{,}04 \text{ J/K} \end{aligned}$$

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = 4{,}94 \text{ J/K} - 0{,}04 \text{ J/K} = 4{,}90 \text{ J/K}$$

Observe o diminuto efeito da pressão.

Exercício

Admita que $H_2O(l)$ evolui de 29,0°C e 1 atm para 31,0°C e pressão P_2. Que valor de P_2 faria $\Delta S = 0$ para esse processo? Enuncie quaisquer aproximações que forem feitas. (*Resposta:* $8{,}9 \times 10^2$ atm.)

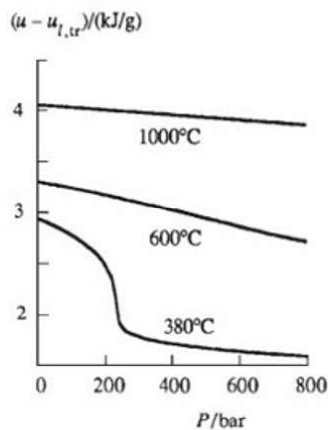
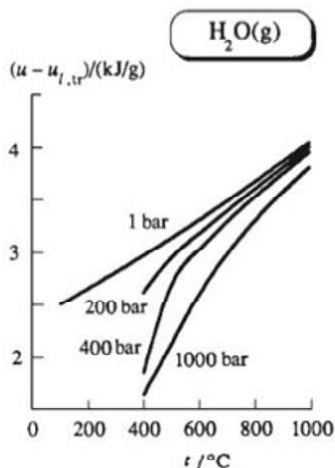



Figura 4.4

Energia interna específica da $H_2O(g)$ contra T e contra P.

Cálculo de ΔH e ΔU

O uso das Eqs. (4.30) e (4.48) em $dH = (\partial H/\partial T)_P\, dT + (\partial H/\partial P)_T\, dP$ seguido pela integração dá

$$\Delta H = \int_1^2 C_P\, dT + \int_1^2 (V - TV\alpha)\, dP \tag{4.63}$$

As integrais de linha em (4.63) são calculadas facilmente utilizando o caminho da Fig. 4.3. Como de costume, as mudanças de fase têm que ser consideradas em separado. Em uma mudança de fase a pressão constante, ΔH é igual ao calor da transição.

ΔU pode ser obtido facilmente a partir de ΔH usando-se $\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$. Alternativamente, podemos escrever uma equação para ΔU semelhante a (4.63) usando como variáveis T e V ou T e P.

Nas Figs. 4.4 e 4.5 se representa $u - u_{tr,l}$ e $s - s_{tr,l}$ para $H_2O(g)$ contra T e P, onde $u_{tr,l}$ e $s_{tr,l}$ são a energia interna específica e a entropia específica da água líquida no ponto triplo (Seção 1.5), e $u \equiv U/m$, $s \equiv S/m$, onde m é a massa. Os pontos nessas curvas podem ser calculados usando-se as Eqs. (4.60), (4.63) e os valores de Δu e Δs de vaporização da água.

Cálculo de ΔG e ΔA

A partir de $G \equiv H - TS$ e da equação que segue (2.48), temos $G_2 - G_1 = \Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T_1\,\Delta S - S_1\,\Delta T - \Delta S\,\Delta T$. Entretanto, a termodinâmica não define entropias, mas somente dá *variações* de entropia. Então, S_1 está indefinido na expressão de ΔG. Portanto, ΔG é indefinido, a menos que $\Delta T = 0$. Para um processo *isotérmico*, $G = H - TS$ dá [Eq. (4.20)]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad T \text{ constante} \tag{4.64}$$

Assim, ΔG é definido para um processo isotérmico. Para calcular ΔG para um processo isotérmico, primeiro calculamos ΔH e ΔS (Seções 2.9, 3.4 e 4.5) e então usamos (4.64). De forma alternativa, ΔG para um processo isotérmico, que não envolve uma variação de composição irreversível, pode ser determinado a partir de $(\partial G/\partial P)_T = V$ [Eq. (4.51)] como

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V\,dP \qquad T \text{ constante} \tag{4.65}$$

Um caso especial é ΔG para um processo reversível a T e P constantes em um sistema com somente trabalho P-V. Nesse caso, $\Delta H = q$ e $\Delta S = q/T$. A Eq. (4.64) dá

$$\Delta G = 0 \text{ processo reversível a } T \text{ e } P \text{ constantes; somente trabalho } P\text{-}V \tag{4.66}$$

Um exemplo importante é uma mudança de fase reversível. Por exemplo, $\Delta G = 0$ na fusão do gelo ou no congelamento da água a 0°C e 1 atm (mas $\Delta G \neq 0$ para o congelamento da água superesfriada a -10°C e 1 atm). A Eq. (4.66) não surpreende, pois a condição de equilíbrio para um sistema fechado (com somente trabalho P-V) mantido a T e P constantes é que G seja um mínimo ($dG = 0$).

Do mesmo modo que com o ΔG, estamos interessados em ΔA somente para processos com $\Delta T = 0$, pois ΔA não é definido se T varia. Usamos $\Delta A = \Delta U - T\,\Delta S$ ou $\Delta A = -\int_1^2 P\,dV$ para determinar ΔA em um processo isotérmico.

Figura 4.5

Entropia específica da $H_2O(g)$ contra T e contra P.

4.6 POTENCIAIS QUÍMICOS E EQUILÍBRIO MATERIAL

A equação básica $dU = T\,dS - P\,dV$ e as equações relacionadas de (4.34) a (4.36) para dH, dA e dG não se aplicam quando a composição está variando devido à troca de matéria com as vizinhanças, devido a uma reação química irreversível, ou devido a um transporte irreversível de matéria entre fases dentro do sistema. Vamos agora desenvolver equações que se aplicam durante esses processos.

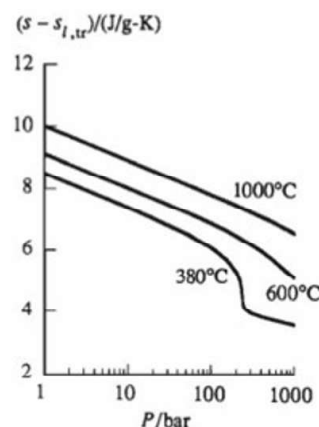
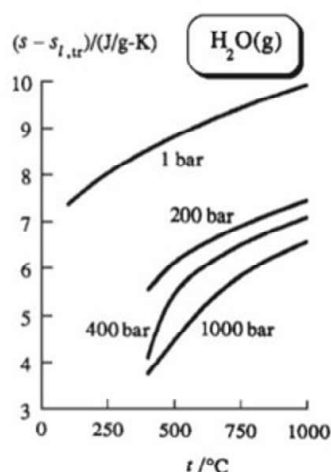
Equação de Gibbs para Sistemas Fora do Equilíbrio

Consideramos um sistema com uma única fase que está em equilíbrio térmico e mecânico, mas não necessariamente em equilíbrio material. Como existe equilíbrio térmico e mecânico, T e P têm valores bem definidos e o estado termodinâmico do sistema é definido mediante os valores de $T, P, n_1, n_2, \ldots, n_k$, onde os n_i ($i = 1, 2, \ldots, k$) são os números de mols dos k componentes do sistema com uma única fase. Cada uma das funções de estado U, H, A e G pode ser expressa como uma função de T, P e dos n_i.

Em qualquer instante durante um processo químico no sistema, a energia de Gibbs é

$$G = G(T, P, n_1, \ldots, n_k) \tag{4.67}$$

Suponhamos que T, P e os n_i sofrem variações infinitesimais $dT, dP, dn_i, \ldots, dn_k$, em virtude de uma reação química irreversível ou um transporte irreversível de matéria no sistema. Queremos calcular dG para esse processo infinitesimal. Como G é uma função de estado, substituímos a variação irreversível real por uma variação reversível e calculamos dG para a variação reversível. Suponhamos que usamos um anticatalisador para "congelar" qualquer reação química no sistema. Então adicionamos reversivelmente dn_1 mols da substância 1, dn_2 mols de 2 etc., e variamos reversivelmente T e P de dT e dP.

Para adicionar a substância 1 a um sistema reversivelmente, usamos uma membrana rígida permeável somente à substância 1. Se a substância pura 1 está em um dos lados da membrana e o sistema está

no outro lado, podemos ajustar a pressão da substância 1 pura para que esta não tenha tendência a escoar entre o sistema e as vizinhanças. Uma variação infinitesimal da pressão da substância 1 pura provoca então uma variação reversível em n_1 no sistema.

A diferencial total de (4.67) é

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_{j\neq 1}} dn_1 + \cdots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{j\neq k}} dn_k \quad (4.68)$$

onde foram usadas as seguintes convenções: o subscrito n_i em uma derivada parcial significa que todos os números de mols são mantidos constantes; o subscrito $n_{j\neq i}$ em uma derivada parcial significa que todos os números de mols, exceto n_i, são mantidos constantes. Para um processo reversível onde não ocorre nenhuma variação de composição, a Eq. (4.36) se transforma em

$$dG = -S\,dT + V\,dP \quad \text{processo reversível } n_i \text{ constante; somente trabalho } P\text{-}V \quad (4.69)$$

Segue de (4.69) que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S, \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V \quad (4.70)$$

onde adicionamos os subscritos n_i para enfatizar a condição de composição constante. Substituindo (4.70) em (4.68), obtemos dG para um processo reversível em um sistema com uma única fase e onde existe somente trabalho P-V:

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i \quad (4.71)$$

Vamos agora considerar que as variáveis de estado mudam devido a uma variação material irreversível. Como G é uma função de estado, dG é independente do processo que liga os estados $(T, P, n_1, n_2,\ldots)$ e $(T + dT, P + dP, n_1 + dn_1, n_2 + dn_2,\ldots)$. Portanto, dG para um variação irreversível é igual ao dG para uma variação reversível que liga esses dois estados. Assim, a Eq. (4.71) permite a obtenção de dG para uma variação material irreversível.

Para abreviar as expressões escritas, definimos o **potencial químico** $\boldsymbol{\mu_i}$ (mi índice i) da substância i em um sistema com uma única fase como

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \quad \text{sistema com uma única fase} \quad \mathbf{(4.72)}^*$$

onde G é a energia de Gibbs do sistema com uma única fase. A Eq. (4.71) então fica

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_i\,dn_i \quad \begin{array}{l}\text{sistema com uma única fase em equilíbrio}\\ \text{térmico e mecânico; somente trabalho } P\text{-}V\end{array} \quad \mathbf{(4.73)}^*$$

A Eq. (4.73) é a equação mais importante da termodinâmica química. Ela se aplica a um processo em que um sistema com uma única fase está em equilíbrio térmico e mecânico, mas não está necessariamente em equilíbrio material. Assim, (4.73) é válida durante uma reação química irreversível e durante o transporte de matéria para dentro ou para fora do sistema. As equações anteriores eram válidas para sistemas fechados, mas agora temos uma equação aplicável a sistemas abertos.

Vamos obter a equação para dU correspondente a (4.73). A partir de $G \equiv U + PV - TS$, temos $dU = dG - P\,dV - V\,dP + T\,dS + S\,dT$. Usando (4.73), temos

$$dU = T\,dS - P\,dV + \sum_i \mu_i\,dn_i \quad (4.74)$$

Essa equação pode ser comparada com $dU = T\,dS - P\,dV$, para um processo reversível em um sistema fechado.

A partir de $H = U + PV$ e $A = U - TS$ junto com (4.74), podemos obter expressões para dH e dA para transformações químicas irreversíveis. Reunindo juntos os resultados para dU, dH, dA e dG temos

$$\left.\begin{aligned} dU &= T\,dS - P\,dV + \sum_i \mu_i\,dn_i \\ dH &= T\,dS + V\,dP + \sum_i \mu_i\,dn_i \\ dA &= -S\,dT - P\,dV + \sum_i \mu_i\,dn_i \\ dG &= -S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_i\,dn_i \end{aligned}\right\} \text{sistema com uma única fase em equilíbrio térmico e mecânico; somente trabalho } P\text{-}V \quad \begin{aligned} &\mathbf{(4.75)^*} \\ &(4.76) \\ &(4.77) \\ &\mathbf{(4.78)^*} \end{aligned}$$

Essas equações são as extensões das equações de Gibbs (4.33) a (4.36) para processos que envolvem troca de matéria com as vizinhanças ou variações irreversíveis de composição. Os termos extras $\Sigma_i\, \mu_i\, dn_i$ nas equações de (4.75) a (4.78) consideram o efeito das variações de composição nas funções de estado U, H, A e G. As equações de (4.75) a (4.78) também são chamadas de **equações de Gibbs**.

As Eqs. (4.75) a (4.78) são válidas para sistemas com uma única fase. Suponhamos que o sistema tenha várias fases. Do mesmo modo que o índice i em (4.78) é um índice geral representando qualquer uma das espécies químicas presentes no sistema, α (alfa) é um índice geral representando qualquer uma das fases do sistema. Seja G^α a energia de Gibbs da fase α, e G a energia de Gibbs do sistema inteiro. A função de estado $G \equiv U + PV - TS$ é extensiva. Portanto, somamos a energia de Gibbs de cada fase para obter o G do sistema multifásico: $G = \Sigma_\alpha\, G^\alpha$. Se o sistema tem três fases, então $\Sigma_\alpha\, G^\alpha$ tem três termos. A relação $d(u + v) = du + dv$ mostra que a diferencial de uma soma é a soma das diferenciais. Portanto, $dG = d(\Sigma_\alpha\, G^\alpha) = \Sigma_\alpha\, dG^\alpha$. A equação de Gibbs de uma única fase (4.78) escrita para a fase α é

$$dG^\alpha = -S^\alpha\,dT + V^\alpha\,dP + \sum_i \mu_i^\alpha\,dn_i^\alpha$$

A substituição dessa equação em $dG = \Sigma_\alpha\, dG^\alpha$ dá

$$dG = -\sum_\alpha S^\alpha\,dT + \sum_\alpha V^\alpha\,dP + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha\,dn_i^\alpha \tag{4.79}$$

onde S^α e V^α são a entropia e o volume da fase α, μ_i^α é o potencial químico da espécie química i na fase α, e n_i^α é o número de mols de i na fase α. A Eq. (4.72) escrita para a fase α é

$$\mu_i^\alpha \equiv \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha}\right)_{T,P,n_{j\neq i}^\alpha} \qquad \mathbf{(4.80)^*}$$

(Consideramos T e P iguais para todas as fases. Isso é correto para um sistema em equilíbrio térmico e mecânico, desde que não existam fronteiras rígidas ou adiabáticas separando as fases.) Como S e V são extensivas, as somas das entropias e dos volumes das fases são iguais, respectivamente, à entropia do sistema S e ao volume V total do sistema, e (4.79) se converte em

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha\,dn_i^\alpha \quad \text{sistema em equilíbrio térmico e mecânico, somente trabalho } P\text{-}V \qquad \mathbf{(4.81)^*}$$

A Eq. (4.81) é a extensão de (4.78) para um sistema de várias fases. Não devemos nos atemorizar pelo duplo somatório em (4.81). Ele simplesmente nos diz para somar $\mu\, dn$ para cada espécie em cada fase do sistema. Por exemplo, para um sistema consistindo em uma fase líquida l e uma fase vapor v, cada uma das quais contendo somente água (w) e acetona (ac), temos $\Sigma_\alpha\, \Sigma_i\, \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha = \mu_{\rm w}^l\, dn_{\rm w}^l + \mu_{\rm ac}^l\, dn_{\rm ac}^l + \mu_{\rm w}^v\, dn_{\rm w}^v + \mu_{\rm ac}^v\, dn_{\rm ac}^v$, onde $\mu_{\rm w}^l$ é o potencial químico da água na fase líquida.

Equilíbrio Material

Vamos obter agora a condição para o equilíbrio material, incluindo tanto o equilíbrio de fases como o equilíbrio químico. Consideramos um sistema fechado em equilíbrio térmico e mecânico, e mantido a T e P constantes enquanto progride para o equilíbrio material. Mostramos na Seção 4.3 que durante uma reação química irreversível ou um transporte de matéria irreversível entre fases em um sistema fechado, a T e P constantes, a função de Gibbs

G diminui ($dG < 0$). No equilíbrio, G alcança um mínimo, e $dG = 0$ para qualquer variação infinitesimal a T e P constantes [Eq. (4.19)]. A T e P constantes, $dT = 0 = dP$, e de (4.81) a condição de equilíbrio $dG = 0$ se transforma em

$$\sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha \, dn_i^\alpha = 0 \qquad \text{equilíbrio material, sistema fechado, somente trabalho } P\text{-}V,\ T \text{ e } P \text{ contantes} \qquad (4.82)$$

A condição de equilíbrio material (4.82) não somente é válida para o equilíbrio alcançado a T e P constantes, mas é válida independentemente de como o sistema fechado alcança o equilíbrio. Para ilustrar esse ponto, consideramos um processo reversível infinitesimal em um sistema fechado com somente trabalho P-V. Podemos aplicar a Eq. (4.81). Também se pode aplicar a Eq. (4.36), que é $dG = -S\,dT + V\,dP$. A subtração de $dG = -S\,dT + V\,dP$ de (4.81) dá

$$\sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha \, dn_i^\alpha = 0 \qquad \text{processo reversível, sistema fechado, somente trabalho } P\text{-}V \qquad (4.83)$$

A Eq. (4.83) tem que ser válida para qualquer processo reversível em um sistema fechado em que exista somente trabalho P-V. Um processo infinitesimal em um sistema que está em equilíbrio é um processo reversível (porque conecta um estado em equilíbrio com um infinitesimalmente próximo do equilíbrio). Consequentemente, (4.83) tem que ser válida para qualquer variação infinitesimal em um sistema que alcançou o equilíbrio material. Portanto, (4.83) é válida para qualquer sistema fechado em equilíbrio material. Se o sistema alcança o equilíbrio material sob condições de P e T constantes, então G é mínimo no equilíbrio. Se o equilíbrio é alcançado sob condições de T e V constantes, então A é mínimo no equilíbrio. Se o equilíbrio é alcançado sob outras condições, então nem A nem G são necessariamente mínimos no equilíbrio, mas em todos os casos a Eq. (4.83) é válida no equilíbrio. A Eq. (4.83) é a condição geral desejada para o equilíbrio material. Essa equação assumirá formas mais simplificadas nas seções seguintes, quando for aplicada ao equilíbrio de fases e ao equilíbrio químico.

Potenciais Químicos

O potencial químico μ_i da substância i em um sistema com uma única fase é $\mu_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$ [Eq. (4.72)]. Como G é uma função de $T, P, n_1, n_2, \ldots$, sua derivada parcial $\partial G/\partial n_i \equiv \mu_i$ também é uma função dessas variáveis:

$$\mu_i = \mu_i(T, P, n_1, n_2, \ldots) \qquad \text{sistema com uma única fase} \qquad (4.84)$$

O potencial químico da substância i na fase é uma função de estado que depende da temperatura, da pressão e da composição da fase. Como μ_i é a razão entre variações infinitesimais de duas propriedades extensivas, ele é uma propriedade intensiva. A partir de $\mu_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$, o potencial químico da substância i dá a variação da energia de Gibbs G da fase em relação aos mols de i adicionados a P, T e outros números de mols constantes. A função de estado μ_i foi introduzida na termodinâmica por Gibbs.

Como os potenciais químicos são propriedades intensivas, podemos usar frações molares em vez de mols para expressar a dependência de μ em relação à composição. Em um sistema com várias fases, o potencial químico da substância i na fase α é

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha(T^\alpha, P^\alpha, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \ldots) \qquad (4.85)$$

Observe que mesmo que a substância i esteja ausente da fase α ($n_i^\alpha = 0$), seu potencial químico μ_i^α na fase α ainda é definido. Sempre existe a possibilidade de adicionar a substância i na fase. Quando dn_i^α mols de i são adicionados a T, P e $n_{j\neq i}$ constantes, a energia de Gibbs da fase varia de dG^α e μ_i^α é dado por dG^α / dn_i^α.

O sistema mais simples possível é uma única fase de uma substância pura i, por exemplo, cobre sólido ou água líquida. Seja $G_{m,i}(T, P)$ a energia de Gibbs molar da substância i pura na pressão e temperatura do sistema. Por definição, $G_{m,i} \equiv G/n_i$, de modo que a energia de Gibbs do sistema puro com uma única fase é $G = n_i G_{m,i}(T, P)$. A diferenciação parcial dessa equação dá

$$\mu_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P} = G_{m,i} \qquad \text{substância pura com uma única fase} \qquad \mathbf{(4.86)^*}$$

Para uma substância pura, μ_i é a energia livre de Gibbs molar. Entretanto, em uma mistura em que está presente uma única fase, μ_i não é necessariamente igual a G_m da substância pura i.

4.7 EQUILÍBRIO DE FASES

Existem dois tipos de equilíbrio material: equilíbrio de fases e equilíbrio de reação (Seção 4.1). Um equilíbrio de fases envolve as mesmas espécies químicas presentes em diferentes fases [por exemplo, $C_6H_{12}O_6(s) \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6(aq)$]. Um equilíbrio de reação envolve diferentes espécies químicas, que podem ou não estar presentes na mesma fase [por exemplo, $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ e $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$]. O equilíbrio de fases é visto nesta seção, e o equilíbrio de reação na próxima.

A condição para o equilíbrio material em um sistema fechado com somente trabalho P-V é dada pela Eq. (4.83) como $\Sigma_\alpha \Sigma_i \mu_i^\alpha \, dn_i^\alpha = 0$, que é válida para qualquer variação infinitesimal possível no número de mols n_i^α. Consideremos um sistema de várias fases que está em equilíbrio e suponhamos que dn_j mols da substância j estejam escoando da fase β (beta) para a fase δ (delta) (Fig. 4.6). Para esse processo, a Eq. (4.83) se transforma em

$$\mu_j^\beta \, dn_j^\beta + \mu_j^\delta \, dn_j^\delta = 0 \qquad (4.87)$$

A partir da Fig. 4.6, temos que $dn_j^\beta = -dn_j$ e $dn_j^\delta = dn_j$. Portanto, $-\mu_j^\beta \, dn_j + \mu_j^\delta \, dn_j = 0$, e

$$(\mu_j^\delta - \mu_j^\beta) \, dn_j = 0$$

Como $dn_j \neq 0$, temos que ter $\mu_j^\delta - \mu_j^\beta = 0$, ou

$$\mu_j^\beta = \mu_j^\delta \qquad \text{equilíbrio de fase em sistema fechado, somente trabalho } P\text{-}V \qquad \mathbf{(4.88)}^*$$

Para um sistema fechado, com somente trabalho P-V, em equilíbrio térmico e mecânico, a condição de equilíbrio de fases é que o potencial químico de uma determinada substância seja o mesmo em cada fase do sistema.

Figura 4.6

dn_j mols da substância j escoam da fase β para a fase δ.

Vamos admitir agora que o sistema fechado (que está em equilíbrio térmico e mecânico, e é capaz somente de trabalho P-V) ainda não alcançou o equilíbrio de fases. Dado que dn_j mols da substância j escoam espontaneamente da fase β para a fase δ. Para esse processo irreversível, a desigualdade (4.15) dá $dG < -S\,dT + V\,dP$. Mas dG para este processo é dado por (4.81) como $dG = -S\,dT + V\,dP + \Sigma_\alpha \Sigma_i \mu_i^\alpha \, dn_i^\alpha$. Portanto, a desigualdade $dG < -S\,dT + V\,dP$ se torna

$$-S\,dT + V\,dP + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha \, dn_i^\alpha < -S\,dT + V\,dP$$

$$\sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha \, dn_i^\alpha < 0$$

Para o fluxo espontâneo de dn_j mols da substância j da fase β para a fase δ, temos $\Sigma_\alpha \Sigma_i n_i^\alpha \, d n_i^\alpha = \mu_j^\beta \, dn_j^\beta + \mu_j^\delta \, dn_j^\delta = -\mu_j^\beta \, dn_j + \mu_j^\delta \, dn_j < 0$, e

$$(\mu_j^\delta - \mu_j^\beta) \, dn_j < 0 \qquad (4.89)$$

Como dn_j é positivo, (4.89) requer que $\mu_j^\delta - \mu_j^\beta$ seja negativo: $\mu_j^\delta < \mu_j^\beta$. O fluxo espontâneo foi considerado como sendo da fase β para a fase δ. Mostramos assim que para um sistema em equilíbrio térmico e mecânico:

A substância j flui espontaneamente da fase com potencial químico μ_j maior para a fase com potencial químico μ_j menor.

Esse fluxo continuará até que o potencial químico da substância j seja igual em todas as fases do sistema. O mesmo ocorre para as outras substâncias. (Como uma substância flui de uma fase para outra, as composições das fases são alteradas e, portanto, os potenciais químicos das fases mudam. Assim como a diferença de temperatura é a força motriz do fluxo de calor de uma fase para a outra, uma diferença de potencial químico μ_i é a força motriz para o fluxo da espécie química i de uma fase para a outra.

Se $T^\beta > T^\delta$, o calor flui espontaneamente da fase β para a fase δ até que $T^\beta = T^\delta$. Se $P^\beta > P^\delta$, energia na forma de trabalho escoa da fase β para a fase δ até que $P^\beta = P^\delta$. Se $\mu_j^\beta > \mu_j^\delta$, a substância j escoa espontaneamente da fase β para a fase δ até que $\mu_j^\beta = \mu_j^\delta$. A função de estado T determina se existe equilíbrio térmico entre as fases. A função de estado P determina se existe equilíbrio mecânico entre as fases. A função de estado μ_i determina se existe equilíbrio material entre as fases.

Podemos demonstrar a partir das leis da termodinâmica que o potencial químico μ_j^δ da substância j na fase δ tem que aumentar quando a fração molar x_j^δ de j na fase δ aumenta devido à adição de j a T e P constantes (veja *Kirkwood e Oppenheim,* Seção 6-4):

$$(\partial\mu_j^\delta/\partial x_j^\delta)_{T,P,n_{i\neq j}^\delta} > 0 \qquad (4.90)$$

EXEMPLO 4.5 Variação de μ_i quando um sólido se dissolve

Um cristal de ICN é adicionado à água líquida pura e o sistema é mantido a 25°C e 1 atm. Eventualmente uma solução saturada é formada e algum ICN sólido permanece sem dissolver. No início do processo, o μ_{ICN} é maior na fase sólida ou na água pura? O que acontece ao μ_{ICN} em cada fase quando o cristal se dissolve? (Veja se você pode responder essas questões antes de seguir adiante.)

No início do processo, algum ICN "flui" da fase constituída pelo sólido puro para dentro da água. Como a substância j flui da fase com μ_j maior para a fase com μ_j menor, concluímos que o potencial químico μ_{ICN} no sólido tem que ser maior do que o μ_{ICN} na água pura. (Lembre da Seção 4.6 que o μ_{ICN} é definido para a fase constituída de água pura mesmo que não exista ICN na água.) Como μ é uma grandeza intensiva e a temperatura, a pressão e a fração molar na fase sólida não mudam quando o sólido se dissolve, $\mu_{ICN(s)}$ permanece constante durante o processo. Quando o cristal se dissolve, x_{ICN} na fase aquosa aumenta e (4.90) mostra que $\mu_{ICN(aq)}$ aumenta. Esse aumento continua até que o $\mu_{ICN(aq)}$ se torna igual ao $\mu_{ICN(s)}$. O sistema está então em equilíbrio de fases, o ICN não se dissolve mais, e a solução está saturada.

Exercício

A pressão de vapor de equilíbrio da água a 25°C é 24 torr. O potencial químico da $H_2O(l)$ a 25°C e 20 torr é menor, igual ou maior do que o μ da $H_2O(g)$ nesta T e P? (*Sugestão:* A pressão de vapor da água na temperatura T é a pressão da água vapor que está em equilíbrio com a água líquida na temperatura T.) (*Resposta:* maior.)

Assim como a temperatura é uma propriedade intensiva que governa o fluxo de calor, os potenciais químicos são propriedades intensivas que governam o fluxo de matéria de uma fase para a outra. A temperatura é menos abstrata do que o potencial químico, porque temos experiência no uso de termômetros para medir a temperatura e podemos visualizar a temperatura como uma medida da energia molecular média. Podemos ganhar algum sentimento pelo potencial químico considerando-o como uma medida da tendência de escape. Quanto maior o valor de μ_j^δ, maior a tendência da substância j em sair da fase δ e fluir para uma fase adjacente onde seu potencial químico é menor.

Estudaremos agora uma exceção à condição de equilíbrio de fases $\mu_j^\beta = \mu_j^\delta$. Encontramos que uma substância escoa da fase onde seu potencial químico é maior para a fase onde seu potencial químico é menor. Vamos admitir que inicialmente a substância j está ausente da fase δ. Embora não exista j na fase δ, o potencial químico μ_j^δ é uma grandeza definida, pois poderíamos, em princípio, adicionar dn_j mols de j em δ e medir $(\partial G^\delta / \partial n_j^\delta)_{T,P,n_{i\neq j}^\delta} = \mu_j^\delta$ (ou usar a mecânica estatística para calcular μ_j^δ). Se inicialmente $\mu_j^\beta > \mu_j^\delta$, então j flui da fase β para a fase δ até que o equilíbrio de fases é alcançado. Entretanto, se inicialmente $\mu_j^\delta > \mu_j^\beta$, então j não pode fluir para fora de δ (porque ele está ausente de δ). O sistema, portanto, não vai variar com o tempo, estando assim em equilíbrio. Consequentemente, quando uma subs-

tância está ausente de uma fase, a condição de equilíbrio passa a ser

$$\mu_j^\delta \geq \mu_j^\beta \quad \text{equilíbrio de fases, quando } j \text{ está ausente de } \delta \tag{4.91}$$

para todas as fases β em equilíbrio com δ. No exemplo anterior do ICN(s) em equilíbrio com uma solução aquosa saturada de ICN, a espécie H_2O está ausente da fase sólida pura; assim, tudo que podemos dizer é que μ_{H_2O} na fase sólida é maior ou igual ao μ_{H_2O} na solução.

A principal conclusão desta seção é:

Em um sistema fechado em equilíbrio termodinâmico, o potencial químico de qualquer substância é o mesmo em todas as fases em que a respectiva substância está presente.

EXEMPLO 4.6 Condições para o equilíbrio de fases

Escreva as condições para o equilíbrio de fases para uma solução líquida de acetona e água em equilíbrio com seu vapor.

Tanto a acetona (ac) como a água (w) estão presentes em ambas as fases, de modo que as condições de equilíbrio são $\mu_{ac}^l = \mu_{ac}^v$ e $\mu_w^l = \mu_w^v$, onde μ_{ac}^l e μ_{ac}^v são os potenciais químicos da acetona na fase líquida e na fase vapor, respectivamente.

Exercício

Escreva as condições de equilíbrio de fases para um cristal de NaCl em equilíbrio com uma solução aquosa de NaCl. (*Resposta:* $\mu_{NaCl}^s = \mu_{NaCl}^{aq}$.)

4.8 EQUILÍBRIO QUÍMICO

Aplicaremos agora a condição de equilíbrio material ao equilíbrio químico. Seja a reação

$$aA_1 + bA_2 + \cdots \rightarrow eA_m + fA_{m+1} + \cdots \tag{4.92}$$

onde A_1, A_2, ... são os reagentes, A_m, A_{m+1}, ... são os produtos e a, b, ..., e, f, ... são os coeficientes. Por exemplo, para a reação

$$2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O$$

$A_1 = C_6H_6$, $A_2 = O_2$, $A_3 = CO_2$, $A_4 = H_2O$ e $a = 2$, $b = 15$, $e = 12$, $f = 6$. As substâncias na reação (4.92) não necessitam estar todas na mesma fase, pois a condição de equilíbrio material se aplica aos sistemas de várias fases.

Adotando a convenção de transpor os reagentes em (4.92) para o lado direito da equação, obtemos

$$0 \rightarrow -aA_1 - bA_2 - \cdots + eA_m + fA_{m+1} + \cdots \tag{4.93}$$

Fazemos agora

$$\nu_1 \equiv -a, \quad \nu_2 \equiv -b, \quad \ldots, \quad \nu_m \equiv e, \quad \nu_{m+1} \equiv f, \quad \ldots$$

e escrevemos (4.93) como

$$0 \rightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + \nu_m A_m + \nu_{m+1} A_{m+1} + \cdots$$

$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i \tag{4.94}$$

onde os **coeficientes estequiométricos** ν_i (ni índice i) são negativos para os reagentes e positivos para os produtos. Por exemplo, a reação $2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O$ se transforma em $0 \rightarrow -2C_6H_6 - 15O_2 + 12CO_2 + 6H_2O$ e os coeficientes estequiométricos são $\nu_{C_6H_6} = -2$, $\nu_{O_2} = -15$, $\nu_{CO_2} = 12$ e $\nu_{H_2O} = 6$. Os coeficientes estequiométricos (também chamados de *números estequiométricos*) são números puros sem unidades.

Durante uma reação química, a variação Δn no número de mols de cada substância é proporcional ao seu coeficiente estequiométrico ν, onde a constante de proporcionalidade é igual para todas as espécies. Essa constante de proporcionalidade é denominada **grau de avanço**

(ou extensão) da reação ξ (xi). Por exemplo, na reação $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, admitimos que 20 mol de N_2 reagem. Então, reagem 60 mol de H_2 e se formam 40 mol de NH_3. Temos $\Delta n_{N_2} = -20$ mol $= -1(20$ mol), $\Delta n_{H_2} = -60$ mol $= -3(20$ mol), $\Delta n_{NH_3} = 40$ mol $= 2(20$ mol), onde os números -1, -3 e 2 são os coeficientes estequiométricos. Nesse caso, o grau de avanço da reação é $\xi = 20$ mol. Se x mols de N_2 reagem, então, $3x$ mols de H_2 reagem e se formam $2x$ mols de NH_3; aqui $\xi = x$ mol e $\Delta n_{N_2} = -x$ mol, $\Delta n_{H_2} = 3x$ mol, $\Delta n_{NH_3} = 2x$ mol.

Para a reação química geral $0 \rightarrow \Sigma_i\, \nu_i A_i$ [Eq. (4.94)] que ocorre com uma extensão de reação definida, a variação em mols da espécie i, Δn_i, é igual a ν_i multiplicado pela constante de proporcionalidade ξ:

$$\Delta n_i \equiv n_i - n_{i,0} = \nu_i \xi \qquad \textbf{(4.95)*}$$

onde $n_{i,0}$ é o número de mols da substância i presentes no início da reação. ξ mede quanta reação ocorreu. Como ν_i é adimensional e Δn_i tem unidades de mols, ξ tem unidades de mols. ξ é positivo se a reação progride da esquerda para a direita e negativo se ela progride da direita para a esquerda.

EXEMPLO 4.7 Grau de avanço da reação

Admita que 0,6 mol de O_2 reage de acordo com $3O_2 \rightarrow 2O_3$. Determine ξ.

A variação no número de mols da espécie i durante uma reação é proporcional ao seu coeficiente estequiométrico ν_i, *onde a constante de proporcionalidade é o grau de avanço da reação* ξ; $\Delta n_i = \nu_i \xi$. Como $\nu_{O_2} = -3$ e $\Delta n_{O_2} = -0{,}6$ mol, temos $-0{,}6$ mol $= -3\xi$ e $\xi = 0{,}2$ mol.

Exercício

Na reação $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$, admita que inicialmente 0,80 mol de NH_3, 0,70 mol de H_2 e 0,40 mol de N_2 estão presentes. No instante de tempo t mais tarde, 0,55 mol de H_2 está presente. Determine ξ e encontre os números de mols presentes do NH_3 e do N_2 no instante t. (*Resposta:* $-0{,}05$ mol, 0,90 mol, 0,35 mol.)

A condição do equilíbrio material é $\Sigma_i \Sigma_\alpha\, \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha = 0$ [Eq. (4.83)]. A Seção 4.7 mostrou que, no equilíbrio, o potencial químico da espécie i é o mesmo em todas as fases que contêm i, de modo que podemos eliminar o sobrescrito α de μ_i^α e escrever a condição de equilíbrio material como

$$\sum_i \sum_\alpha \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha = \sum_i \mu_i \left(\sum_\alpha dn_i^\alpha \right) = \sum_i \mu_i\, dn_i = 0 \qquad (4.96)$$

onde dn_i é a variação no número total de mols de i no sistema fechado e μ_i é o potencial químico de i em qualquer fase que contém i.

Para um grau de avanço da reação finito ξ, temos $\Delta n_i = \nu_i \xi$ [Eq. (4.95)]. Para um grau de avanço infinitesimal $d\xi$, temos

$$dn_i = \nu_i\, d\xi \qquad (4.97)$$

A substituição de $dn_i = \nu_i\, d\xi$ na condição de equilíbrio $\Sigma_i\, \mu_i\, dn_i = 0$ [Eq. (4.96)] dá $(\Sigma_i\, \nu_i \mu_i)\, d\xi = 0$. Essa equação tem que ser válida para valores infinitesimais arbitrários de $d\xi$. Portanto,

A condição de equilíbrio de uma reação química em um sistema fechado é que $\Sigma_i\, \nu_i \mu_i = 0$.

Quando a reação $0 \rightarrow \Sigma_i\, \nu_i A_i$ alcança o equilíbrio,

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad \text{equilíbrio de reação em sistema fechado, somente trabalho } P\text{-}V \qquad \textbf{(4.98)*}$$

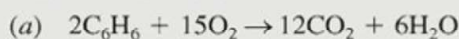
onde ν_i e μ_i são o coeficiente estequiométrico e o potencial químico da espécie A_i. A relação entre (4.98) e o conceito mais familiar de constante de equilíbrio ficará claro em capítu-

los posteriores. *Observe que (4.98) é válida independentemente de como o sistema fechado alcança o equilíbrio.* Por exemplo, ela é válida para o equilíbrio alcançado em um sistema mantido a T e P constantes, ou a T e V constantes, ou em um sistema isolado.

A condição de equilíbrio (4.98) é fácil de memorizar observando-se que ela é obtida substituindo-se cada substância na equação da reação (4.92) pelo seu potencial químico.

EXEMPLO 4.8 Condição para o equilíbrio químico

Escreva a condição de equilíbrio (4.98) para

$$(a) \quad 2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O$$
$$(b) \quad a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$$

Como os reagentes têm coeficientes estequiométricos negativos, a condição de equilíbrio para (*a*) é $\Sigma_i \nu_i\mu_i = -2\mu_{C_6H_6} - 15\mu_{O_2} + 12\mu_{CO_2} + 6\mu_{H_2O} = 0$ ou

$$2\mu_{C_6H_6} + 15\mu_{O_2} = 12\mu_{CO_2} + 6\mu_{H_2O}$$

que tem a mesma forma da reação química. Para a reação geral (*b*), a condição de equilíbrio (4.98) é

$$a\mu_\text{A} + b\mu_\text{B} = c\mu_\text{C} + d\mu_\text{D}$$

Exercício

Escreva a condição de equilíbrio para $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$. (*Resposta:* $2\mu_{H_2} + \mu_{O_2} = 2\mu_{H_2O}$.)

A condição de equilíbrio $\Sigma_i \nu_i\mu_i = 0$ parece abstrata, mas ela simplesmente diz que no equilíbrio químico os potenciais químicos dos produtos "equilibram" os dos reagentes.

Se o sistema reacional é mantido a T e P constantes, a energia de Gibbs G é mínima no equilíbrio. Observe da equação de Gibbs (4.78) para dG que o somatório $\Sigma_i \mu_i\, dn_i$ em (4.96) é igual a dG a T e P constantes; $dG_{T,P} = \Sigma_i \mu_i\, dn_i$. O uso de $dn_i = \nu_i\, d\xi$ [Eq. (4.97)] dá $dG_{T,P} = \Sigma_i \nu_i\mu_i\, d\xi$:

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_i \nu_i\mu_i \qquad T, P \text{ constantes} \tag{4.99}$$

No equilíbrio, $dG/d\xi = 0$, e G é mínima. Os μ_i em (4.99) são os potenciais químicos das substâncias na mistura reacional e dependem da composição da mistura (dos n_i). Portanto, os potenciais químicos variam durante a reação. Essa variação continua até que G (que depende dos μ_i e dos n_i a T e P constantes) alcança seu valor mínimo (Fig. 4.2) e (4.98) é satisfeita. A Fig. 4.7 representa esquematicamente G contra ξ para uma reação ocorrendo a T e P constantes. Para T e V constantes, G é substituído por A na discussão precedente.

Figura 4.7

Energia de Gibbs contra o grau de avanço da reação em um sistema mantido a T e P constantes.

A grandeza $\Sigma_i \nu_i\mu_i$ na condição de equilíbrio (4.98) é escrita frequentemente como Δ_rG (em que r significa reação) ou como ΔG, de modo que com esta notação, (4.98) se transforma em $\Delta_rG = 0$, onde $\Delta_rG \equiv \Sigma_i \nu_i\mu_i$. Entretanto, $\Sigma_i \nu_i\mu_i$ não é a variação real de G no sistema reacional e o Δ_r em Δ_rG significa realmente $(\partial/\partial\xi)_{T,P}$. (Veja Seção 11.9 para uma discussão adicional.)

Observe a semelhanças entre a condição de equilíbrio químico (4.98) e a condição de equilíbrio de fases (4.88). Se considerarmos o movimento da substância A_i da fase β para fase δ como sendo a reação química $A_i^\beta \rightarrow A_i^\delta$, então $\nu = -1$ para A_i^β e $\nu = 1$ para A_i^δ. A Eq. (4.98) dá $-\mu_i^\beta + \mu_i^\delta = 0$, que é a mesma que (4.88).

4.9 ENTROPIA E VIDA

A segunda lei da termodinâmica é a lei do aumento da entropia. Aumento da entropia significa aumento da desordem. Os organismos vivos mantêm um alto grau de ordem interna. Logo, alguém poderia perguntar se os processos da vida violam a segunda lei.

O primeiro ponto a observar é que a relação $\Delta S \geq 0$ se aplica somente a sistemas fechados e termicamente isolados de suas vizinhanças; veja Eq. (3.37). Os organismos vivos são sistemas abertos, pois eles trocam matéria com o exterior; além disso, eles trocam também calor com o exterior. De acordo com a segunda lei, temos que ter $\Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} \geq 0$ para um organismo. Logo, ΔS_{sis} (ΔS do organismo) pode ser positivo, negativo ou zero. Qualquer diminuição de S_{sis} tem, segundo a segunda lei, que ser compensada por um aumento de S_{viz}, de magnitude igual ou maior que a diminuição de S_{sis}. Por exemplo, durante o congelamento de água em gelo, que é um estado mais ordenado, S_{sis} diminui, mas o fluxo de calor do sistema para as vizinhanças aumenta S_{viz}.

As variações de entropia em sistemas abertos podem ser analisadas como segue. Seja dS_{sis} a variação de entropia de qualquer sistema (aberto ou fechado) durante um intervalo de tempo infinitesimal dt. Seja dS_i a variação da entropia do sistema devido a processos que ocorrem inteiramente no interior do sistema durante dt. Seja dS_e a variação de entropia do sistema devido a trocas de energia e matéria entre o sistema e as vizinhanças durante dt. Qualquer fluxo de calor dq para dentro ou para fora do sistema que ocorra como resultado de reações químicas no sistema é considerado como contribuindo para dS_e. Temos $dS_{sis} = dS_i + dS_e$. No que concerne às variações internas no sistema, podemos considerá-lo como estando isolado das suas vizinhanças; assim, as Eqs. (3.38) e (3.35) dão que $dS_i \geq 0$, onde o sinal de desigualdade é válido para processos internos irreversíveis. Entretanto, dS_e pode ser positivo, negativo ou zero, e dS_{sis} pode ser positivo, negativo ou zero.

O estado de um organismo vivo completamente desenvolvido permanece aproximadamente o mesmo de dia para o outro. O organismo não está em um estado de equilíbrio, mas aproximadamente em um estado estacionário. Assim, em um período de 24 horas, ΔS_{sis} de um organismo inteiramente desenvolvido é aproximadamente zero: $\Delta S_{sis} \approx 0$. Os processos internos de reações químicas, difusão, fluxo sanguíneo etc. são irreversíveis; logo, $\Delta S_i > 0$ para o organismo. Assim, ΔS_e tem que ser negativo para compensar o ΔS_i positivo. Podemos dividir ΔS_e em um termo devido à troca de calor com as vizinhanças e um termo devido à troca de matéria com as vizinhanças. O sinal de q e, logo, o sinal da parte de ΔS_e devido à troca de calor, pode ser positivo ou negativo, dependendo se as vizinhanças estão mais quentes ou mais frias que o organismo. Vamos nos concentrar na parte de ΔS_e devido à troca de matéria. O organismo absorve moléculas grandes altamente ordenadas, tais como proteínas, amido e açúcares, cuja entropia por unidade de massa é pequena. O organismo excreta produtos residuais que contêm moléculas menores, menos ordenadas, cuja entropia por unidade de massa é grande. Assim, a entropia do alimento ingerido é menor que a entropia dos produtos excretados que retornam para as vizinhanças; isso faz com que ΔS_e seja negativo. O organismo descarta matéria com um conteúdo de entropia maior do que a matéria que ele ingere. Portanto, a perda de entropia para as vizinhanças compensa a entropia produzida nos processos irreversíveis internos.

A análise anterior mostra que não há nenhuma razão para se acreditar que os organismos vivos violem a segunda lei.

4.10 RESUMO

A energia de Helmholtz A e a energia de Gibbs G são funções de estado definidas por $A \equiv U - TS$ e $G \equiv H - TS$. A condição de que a entropia total, do sistema mais a das vizinhanças, seja máxima no equilíbrio leva à condição de que A ou G de um sistema fechado, em que somente se pode realizar trabalho P-V, sejam mínimas se o equilíbrio é alcançado em um sistema mantido a T e V constantes ou a T e P constantes, respectivamente.

A primeira lei $dU = dq + dw$ combinada com a expressão da segunda lei $dq_{rev} = T\,dS$ leva a $dU = T\,dS - P\,dV$ (a equação de Gibbs para dU) para um processo reversível em um sistema fechado capaz de realizar somente trabalho P-V. Essa equação, as definições $H \equiv U + PV$, $A \equiv U - TS$, $G \equiv H - TS$ e as equações das capacidades caloríficas $C_P = (\partial H/\partial T)_P = T(\partial S/\partial T)_P$ e $C_V = = (\partial U/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V$ são as equações básicas para um sistema fechado em equilíbrio.

A partir das Equações de Gibbs para dU, dH e dG, expressões para as variações de U, H e G em relação a T, P e V foram obtidas em função das propriedades facilmente medidas

experimentalmente C_p, α e κ. Aplicando a relação de reciprocidade de Euler a $dG = -S\,dT + V\,dP$ obtemos $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$; $(\partial S/\partial V)_T$ se obtém de forma análoga a partir da equação de Gibbs para dA. Essas relações permitem calcular ΔU, ΔH e ΔS para mudanças arbitrárias de estado.

Para um sistema (aberto ou fechado) em equilíbrio térmico e mecânico com somente trabalho P-V, temos $dG = -S\,dT + V\,dP + \Sigma_\alpha \Sigma_i \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha$, onde o potencial químico da substância i na fase α se define como $\mu_i^\alpha \equiv (\partial G^\alpha/\partial n_i^\alpha)_{T,P,n_{j\neq i}^\alpha}$. Essa expressão para dG se aplica durante uma reação química irreversível ou transporte de matéria entre fases.

A condição de equilíbrio entre fases é que, para cada substância i, o potencia1 químico μ_i deve ser o mesmo em cada fase em que i está presente: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. A condição para que exista equilíbrio químico é que $\Sigma_i \nu_i\mu_i = 0$, onde os ν_i são os coeficientes estequiométricos da reação, negativos para os reagentes e positivos para os produtos. Os potenciais químicos são as propriedades importantes da termodinâmica química, uma vez que determinam o equilíbrio de fases e o equilíbrio químico.

Os tipos de cálculos importantes tratados neste capítulo incluem:

- Cálculo de ΔU, ΔH e ΔS para variações da temperatura e da pressão do sistema, e cálculo de ΔG e ΔA para processos isotérmicos (Seção 4.5).
- Cálculo de $C_P - C_V$, $(\partial U/\partial V)_T$, $(\partial H/\partial P)_T$, $(\partial S/\partial T)_P$, $(\partial S/\partial P)_T$ etc., a partir de propriedades facilmente medidas experimentalmente (Cp, α, κ) (Seção 4.4).

Embora este tenha sido um capítulo extenso e usando muita matemática, apresentamos conceitos e resultados que se encontram no coração da termodinâmica química e que servirão como fundamento para os capítulos restantes que envolvem a termodinâmica.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Zemansky e Dittman, caps. 9, 14; *Denbigh*, cap. 2; *Andrews* (1971), caps. 13, 15, 20, 21; *Van Wylen e Sonntag*, cap. 10; *Lewis e Randall*, App. 6; *McGlashan*, caps. 6, 8.

PROBLEMAS

Seção 4.3

4.1 Verdadeiro ou falso? (*a*) As grandezas U, H, A e G têm todas as mesmas dimensões. (*b*) A relação $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$ é válida para todos os processos. (*c*) $G = A + PV$. (*d*) Para qualquer sistema fechado em equilíbrio térmico e mecânico, e capaz de realizar somente trabalho P-V, a função de estado G é mínima quando se alcança o equilíbrio material. (*e*) A energia de Gibbs de 12 g de gelo a 0°C e 1 atm é menor que a energia de Gibbs de 12 g de água líquida a 0°C e 1 atm. (*f*) As grandezas $S\,dT$, $T\,dS$, $V\,dP$ e $\int_1^2 V\,dP$ têm todas dimensões de energia.

4.2 Calcule ΔG, ΔA e ΔS_{univ} para cada um dos seguintes processos e indique qualquer aproximação que seja feita: (*a*) fusão reversível de 36,0 g de gelo a 0°C e 1 atm (use dados do Probl. 2.49); (*b*) vaporização reversível de 39 g de C_6H_6 em seu ponto de ebulição normal: 80,1°C e 1 atm; (*c*) expansão adiabática de 0,100 mol de um gás perfeito no vácuo (experimento de Joule) com uma temperatura inicial de 300 K, volume inicial de 2,00 L e volume final de 6,00 L.

Seção 4.4

4.3 Expresse cada uma das seguintes velocidades de variação em termos de funções de estado. (*a*) A velocidade de variação de U em relação à temperatura em um sistema mantido a volume constante. (*b*) A velocidade de variação de H em relação à temperatura em um sistema mantido a pressão constante. (*c*) A velocidade de variação de S em relação à temperatura em um sistema mantido a pressão constante.

4.4 A relação $(\partial U/\partial S)_V = T$ [Eq. (4.37)] é importante porque relaciona as três funções de estado termodinâmicas fundamentais U, S e T. O inverso dessa relação, $(\partial S/\partial U)_V = 1/T$, mostra que a entropia sempre aumenta quando a energia interna aumenta a volume constante. Use a equação de Gibbs para dU para mostrar que $(\partial S/\partial V)_U = P/T$.

4.5 Verifique as relações de Maxwell (4.44) e (4.45).

4.6 Use os dados que precedem a Eq. (4.54) para determinar para a água a 30°C e 1 atm: (*a*) $(\partial U/\partial V)_T$; (*b*) μ_{JT}.

4.7 Dado que para o $CHCl_3$, a 25°C e 1 atm, $\rho = 1{,}49$ g/cm³, $C_{P,m} = 116$ J/(mol K), $\alpha = 1{,}33 \times 10^{-3}$ K^{-1} e $\kappa = 9{,}8 \times 10^{-5}$ atm^{-1}, determine $C_{V,m}$ para o $CHCl_3$, a 25°C e 1 atm.

4.8 Para um líquido com valores típicos $\alpha = 10^{-3}$ K^{-1}, $\kappa = 10^{-4}$ atm^{-1}, $V_m = 50$ cm³/mol, $C_{P,m} = 150$ J/mol K, calcule a 25°C e 1 atm: (*a*) $(\partial H_m/\partial T)_P$; (*b*) $(\partial H_m/\partial P)_T$; (*c*) $(\partial U/\partial V)_T$; (*d*) $(\partial S_m/\partial T)_P$ (*e*) $(\partial S_m/\partial P)_T$; (*f*) $C_{V,m}$; (*g*) $(\partial A/\partial V)_T$.

4.9 Mostre que $(\partial U/\partial P)_T = -TV\alpha + PV\kappa$ (*a*) começando pela equação de Gibbs para dU; (*b*) partindo de (4.47) para $(\partial U/\partial V)_T$.

4.10 Mostre que $(\partial U/\partial T)_P = C_P - PV\alpha$ (*a*) começando por $dU = T\,dS - P\,dV$; (*b*) substituindo (4.26) em (4.30).

4.11 Partindo de $dH = T\,dS + V\,dP$, mostre que $(\partial H/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - 1/\kappa$.

4.12 Considere sólidos, líquidos e gases em pressões não muito altas. Para qual desses estados físicos $C_{P,\text{m}} - C_{V,\text{m}}$ é geralmente maior? Menor?

4.13 Verifique que $[(\partial(G/T)/\partial T]_P = -H/T^2$. Esta é a *equação de Gibbs-Helmholtz*.

4.14 Obtenha as equações em (4.31) para $(\partial S/\partial T)_P$ e $(\partial S/\partial T)_V$ a partir das equações de Gibbs (4.33) e (4.34) para dU e dH.

4.15 Mostre que $\mu_J = (P - \alpha T\kappa^{-1})/C_V$, onde μ_J é o coeficiente de Joule.

4.16 Um certo gás obedece à equação de estado $PV_\text{m} = RT(1 + bP)$, onde b é uma constante. Prove que para este gás (*a*) $(\partial U/\partial V)_T = bP^2$; (*b*) $C_{P,\text{m}} - C_{V,\text{m}} = R(1 + bP)^2$; (*c*) $\mu_{JT} = 0$.

4.17 Use as Eqs. (4.30), (4.42) e (4.48) para mostrar que $(\partial C_P/\partial P)_T = -T(\partial^2 V/\partial T^2)_P$. Os volumes das substâncias aumentam aproximadamente de forma linear com T, de modo que $\partial^2 V/\partial T^2$ é geralmente muito pequeno. Consequentemente, a dependência de C_P com a pressão pode ser geralmente desprezada, exceto se estamos lidando com altas pressões.

4.18 O volume de Hg no intervalo de temperatura de 0°C a 100°C, a 1 atm, é dado por $V = V_0(1 + at + bt^2)$, onde $a = 0{,}18182 \times 10^{-3}$ °C^{-1}, $b = 0{,}78 \times 10^{-8}$ °C^{-2}, e onde V_0 é o volume a 0°C e t é a temperatura Celsius. A massa específica do mercúrio a 1 atm e 0°C é 13,595 g/cm^3. (*a*) Use o resultado do Probl. 4.17 para calcular $(\partial C_{P,\text{m}}/\partial P)_T$ para o Hg a 25°C e 1 atm. (*b*) Dado que $C_{P,\text{m}}$ do mercúrio a 1 atm e 25°C é 6,66 cal mol^{-1} K^{-1}. Calcule $C_{P,\text{m}}$ para o mercúrio a 25°C e 10^4 atm.

4.19 Para um líquido que obedece a equação de estado $V_\text{m} = c_1 + c_2T + c_3T^2 - c_4P - c_5PT$ [Eq. (1.40)], encontre as expressões para cada uma das seguintes propriedades em termos dos c's, C_P, P, T e V: (*a*) $C_P - C_V$; (*b*) $(\partial U/\partial V)_T$; (*c*) $(\partial S/\partial P)_T$; (*d*) μ_{JT}; (*e*) $(\partial S/\partial T)_P$; (*f*) $(\partial G/\partial P)_T$.

4.20 Um processo adiabático reversível é um processo isentrópico (entropia constante). (*a*) Seja $\alpha_S \equiv V^{-1}(\partial V/\partial T)_S$. Utilize a primeira equação de Maxwell em (4.44) e as Eqs. (1.32), (1.35) e (4.31) para demonstrar que $\alpha_S = -C_V\kappa/TV\alpha$. (*b*) Obtenha α_S para um gás perfeito. Integre o resultado, admitindo que C_V é constante e verifique se você obtém a Eq. (2.76) para um processo reversível adiabático em um gás perfeito. (*c*) A compressibilidade adiabática é $\kappa_S \equiv -V^{-1}(\partial V/\partial P)_S$. Partindo de $(\partial V/\partial P)_S = (\partial V/\partial T)_S(\partial T/\partial P)_S$, mostre que $\kappa_S = C_V\kappa/C_P$.

4.21 Como todos os gases ideais são perfeitos (Seção 4.4) e como para um gás perfeito $(\partial H/\partial P)_T = 0$ [Eq. (2.70)], segue que $(\partial H/\partial P)_T = 0$ para um gás ideal. Verifique este resultado diretamente a partir de (4.48).

4.22 Este problema determina uma expressão aproximada para U_intermol, a contribuição das interações intermoleculares para U. Quando o volume varia a T constante, a distância média entre as moléculas varia e, portanto, a energia de interação intermolecular varia. As contribuições translacional, rotacional, vibracional e eletrônica para U dependem de T, mas não de V (Seção 2.11). O volume infinito corresponde à distância média infinita entre as moléculas e, logo, a $U_\text{intermol} = 0$. Portanto, $U(T, V) - U(T, \infty) = U_\text{intermol}(T, V)$. (*a*) Verifique que $U_\text{intermol}(T, V') = \int_\infty^{V'} (\partial U/\partial V)_T\, dV$, onde a integração é a T constante e V' é um determinado volume. (*b*) Use (4.57) para mostrar que, para um gás de van der Waals, $U_\text{intermol} = -a/V_\text{m}$. (Isso é uma grande aproximação, pois ela omite os efeitos das repulsões intermoleculares, que se tornam importantes em altas densidades.) (*c*) Para moléculas de tamanho médio, os valores da constante a de van der Waals estão normalmente entre 10^6 e 10^7 cm^6 atm mol^{-2} (Seção 8.4). Calcule o intervalo de valores típicos de U_intermol em um gás a 25°C e 1 atm. Repita o cálculo para 25°C e 40 atm.

4.23 (*a*) Para líquidos a 1 atm, as forças intermoleculares atrativas são a principal contribuição para U_intermol. Use a equação de van der Waals no Probl. 4.22*b* e o valor da constante a de van der Waals de $1{,}34 \times 10^6$ cm^6 atm mol^{-2} do Ar para mostrar que para o Ar líquido ou gasoso,

$$U_\text{m} \approx -(1{,}36 \times 10^5 \text{ J cm}^3/\text{ mol}^2)/V_\text{m} + (12{,}5 \text{ J/ mol-K})T + \text{constante}$$

(*b*) Calcule as energias translacional e intermolecular no Ar líquido e gasoso a 1 atm e 87,3 K (o ponto de ebulição normal). A massa específica do líquido é 1,38 g/cm^3 a 87 K. (*c*) Calcule ΔU_m para a vaporização do Ar em seu ponto de ebulição normal e compare o resultado com o valor experimental de 5,8 kJ/mol.

Seção 4.5

4.24 Verdadeiro ou falso? (*a*) ΔG não é definida para um processo em que T varia. (*b*) $\Delta G = 0$ para uma mudança de fase reversível a T e P constantes.

4.25 Calcule ΔG e ΔA quando 2,50 mol de um gás perfeito com $C_{V,\text{m}} = 1{,}5R$ varia de 28,5 L e 400 K para 42,0 L e 400 K.

4.26 Indique se ΔA e ΔG para os processos do Probl. 2.45 (*a*, *b*, *d*, *e* e *f*) são positivos, zero ou negativos.

4.27 Calcule ΔA e ΔG quando um mol de vapor de água inicialmente a 200°C e 1 bar sofre um processo cíclico para o qual $w = 145$ J.

4.28 (*a*) Determine ΔG para a fusão de 50,0 g de gelo a 0°C e 1 atm. (*b*) Determine ΔG para o processo de congelamento da água superesfriada do Probl. 3.14.

4.29 Calcule ΔA e ΔG quando 0,200 mol de He(g) se misturam a T e P constantes com 0,300 mol de $O_2(g)$ a 27°C. Admita gases ideais.

4.30 Admita que 1,00 mol de água inicialmente a 27°C e 1 atm sofre um processo cujo estado final é 100°C e 50 atm. Utilize os dados que precedem a Eq. (4.54) e a aproximação de que as variações de α, κ e C_P com a pressão e temperatura podem ser desprezadas para calcular: (*a*) ΔH, (*b*) ΔU; (*c*) ΔS.

4.31 Calcule ΔG para a compressão isotérmica de 30,0 g de água desde 1,0 atm até 100,0 atm a 25°C; despreze a variação de V com P.

4.32 Um certo gás obedece à equação de estado $PV_\text{m} = RT(1 + bP + cP^2)$, onde b e c são constantes. Encontre expressões de ΔH_m e ΔS_m para uma mudança de estado deste gás de (P_1, T_1) a (P_2, T_2); despreze a dependência de $C_{P,\text{m}}$ em relação à pressão e à temperatura.

4.33 Se 1,00 mol de água a 30,00°C é reversível e adiabaticamente comprimido de 1,00 até 10,00 atm, calcule o volume final usando expressões do Probl. 4.20 e desprezando as variações de κ_S com

a temperatura e a pressão. A seguir, calcule a temperatura final. Depois use a primeira lei e a expressão de $(\partial V/\partial P)_S$ no Probl. 4.20 para calcular ΔU; compare o resultado com a resposta aproximada do Probl. 2.47. Veja a Eq. (4.54) e os dados anteriores a esta equação.

4.34 Use um resultado do exemplo que segue à Eq. (4.55) para obter uma expressão para ΔU para um gás que obedece à equação de van der Waals e sofre uma mudança de estado.

Seção 4.6

4.35 Verdadeiro ou falso? (*a*) O potencial químico μ_i é uma função de estado. (*b*) μ_i é uma propriedade intensiva. (*c*) μ_i em uma fase deve permanecer constante se T, P e x_i permanecem constantes na fase. (*d*) As unidades de μ_i no SI são J/mol. (*e*) A definição de μ_i para um sistema de uma só fase é $\mu_i = (\partial G_i/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$. (*f*) O potencial químico da acetona pura líquida a 300 K e 1 bar é igual a G_m da acetona líquida a 300 K e 1 bar. (*g*) O potencial químico do benzeno em uma solução de benzeno e tolueno a 300 K e 1 bar tem que ser igual a G_m do benzeno puro a 300 K e 1 bar.

4.36 Mostre que $\mu_i = (\partial U/\partial n_i)_{S,V,n_{j\neq i}} = (\partial H/\partial n_i)_{S,P,n_{j\neq i}} = (\partial A/\partial n_i)_{T,V,n_{j\neq i}}$.

4.37 Use a Eq. (4.75) para mostrar que $dq = T\,dS + \Sigma_i\,\mu_i\,dn_i$, em um sistema fechado com uma única fase com somente trabalho *P-V*, em equilíbrio térmico e mecânico. Essa expressão possibilita a obtenção de dq durante uma reação química. Como a reação é irreversível, $dq \neq T\,dS$.

Seção 4.7

4.38 Verdadeiro ou falso? (*a*) O potencial químico do benzeno em uma solução de benzeno e tolueno tem que ser igual ao potencial químico do tolueno nesta solução. (*b*) O potencial químico da sacarose em uma solução de sacarose em água a 300 K e 1 bar tem que ser igual à energia de Gibbs molar da sacarose sólida a 300 K e 1 bar. (*c*) O potencial químico da sacarose em uma solução saturada de sacarose em água a 300 K e 1 bar tem que ser igual à energia de Gibbs molar da sacarose sólida a 300 K e 1 bar. (*d*) Se as fases α e β estão em equilíbrio, o potencial químico da fase α tem que ser igual ao potencial químico da fase β.

4.39 Escreva a(s) condição(ões) do equilíbrio material entre fases para cada um dos seguintes sistemas fechados: (*a*) gelo em equilíbrio com água líquida; (*b*) sacarose sólida em equilíbrio com uma solução aquosa saturada de sacarose; (*c*) um sistema de duas fases consistindo em uma solução saturada de éter em água e uma solução saturada de água em éter; (*d*) gelo em equilíbrio com uma solução aquosa de sacarose. (*e*) Sacarose sólida e glicose sólida em equilíbrio com uma solução aquosa destes dois sólidos.

4.40 Para cada um dos seguintes pares de substâncias, diga que substância tem o maior potencial químico, ou se ambas as substância têm o mesmo potencial: (*a*) $H_2O(l)$ a 25°C e 1 atm *vs.* $H_2O(g)$ a 25°C e 1 atm; (*b*) $H_2O(s)$ a 0°C e 1 atm *vs.* $H_2O(l)$ a 0°C e 1 atm; (*c*) $H_2O(s)$ a −5°C e 1 atm *vs.* $H_2O(l)$ superesfriada a −5°C e 1 atm; (*d*) $C_6H_{12}O_6(s)$ a 25°C e 1 atm *vs.* $C_6H_{12}O_6(aq)$ em uma solução aquosa insaturada a 25°C e 1 atm; (*e*) $C_6H_{12}O_6(s)$ a 25°C e 1 atm *vs.* $C_6H_{12}O_6(aq)$ em uma solução aquosa saturada a 25°C e 1 atm; (*f*) $C_6H_{12}O_6(s)$ a 25°C e 1 atm *vs.* $C_6H_{12}O_6(aq)$ em uma solução supersaturada a 25°C e 1 atm. (*g*) Que substância em (*a*) tem maior G_m?

4.41 Mostre que para o gelo em equilíbrio com água líquida, a 0°C e 1 atm, a condição de igualdade de potenciais químicos é equivalente a $\Delta G = 0$ para $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$.

Seção 4.8

4.42 Dê o valor do coeficiente estequiométrico, ν, para cada uma das espécies da reação $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$.

4.43 Escreva a condição de equilíbrio químico para $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ em um sistema fechado.

4.44 Admita que na reação $2O_3 \rightarrow 3O_2$, um sistema fechado contém inicialmente 5,80 mol de O_2 e 6,20 mol de O_3. Em algum instante depois, existem presentes 7,10 mol de O_3. Qual é o ξ nesse instante?

Aspectos Gerais

4.45 Para $H_2O(s)$ a 0°C e 1 atm e $H_2O(l)$ a 0°C e 1 atm, quais das seguintes grandezas têm que ser iguais nas duas fases: (*a*) S_m; (*b*) U_m; (*c*) H_m; (*d*) G_m; (*e*) μ; (*f*) V_m.

4.46 Considere um sistema de duas fases que consta de água líquida em equilíbrio com vapor d'água; o sistema é mantido em um banho a temperatura constante. (*a*) Admita que aumentamos reversivelmente o volume do sistema, mantendo T e P constantes, o que produz a vaporização de parte do líquido. Indique se ΔH, ΔS, ΔS_{univ} e ΔG são grandezas positivas, negativas ou zero. (*b*) Admita que removemos subitamente parte do vapor d'água mantendo T e V constantes. Isso reduz a pressão abaixo da pressão de vapor de equilíbrio da água, e a água líquida evaporará a T e V constantes até a pressão de vapor de equilíbrio ser restaurada. Para esse processo de evaporação estabeleça se ΔU, ΔS, ΔS_m e ΔA são positivo, zero ou negativo.

4.47 Para cada um dos processos vistos a seguir, diga qual das variações: ΔU, ΔH, ΔS, ΔS_m, ΔA e ΔG tem que ser zero. (*a*) Um gás não ideal que percorre um ciclo de Carnot. (*b*) Hidrogênio é queimado em um calorímetro adiabático de volume constante. (*c*) Expansão Joule-Thomson de um gás não ideal. (*d*) Fusão do gelo a 0°C e 1 atm.

4.48 Dê um exemplo de um líquido com $(\partial U/\partial V)_T$ negativo.

4.49 Dê o nome das seguintes letras gregas e seu significado em termodinâmica: (*a*) ν; (*b*) μ; (*c*) ξ; (*d*) α; (*e*) κ; (*f*) ρ.

4.50 Dê as condições de aplicabilidade de cada uma dessas equações: (*a*) $dU = dq + dw$; (*b*) $dU = T\,dS - P\,dV$; (*c*) $dU = T\,dS - P\,dV + \Sigma_i \Sigma_\alpha\, \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha$.

4.51 Quais são as unidades do SI de: (*a*) ΔG; (*b*) ΔS_m; (*c*) C_p; (*d*) μ_i.

4.52 Em um sistema fechado com somente trabalho *P-V*, (*a*) escreva a equação que dá a condição de equilíbrio de fases; (*b*) escreva a equação que dá a condição de equilíbrio químico. (*c*) Explique por que $dG = 0$ não é a resposta a (*a*) e (*b*).

4.53 Em um sistema fechado em que somente se efetua trabalho *P-V* e que é mantido a T e P constantes, mostre que $dS = dq/T - dG/T$ para uma mudança material irreversível. (*Sugestão*: Comece com $G \equiv H - TS$.)

4.54 Uma equação para a G_m de uma substância pura como uma função de T e P (ou de A_m como uma função de T e V) é denominada

equação fundamental de estado. A partir da equação fundamental de estado, podemos calcular todas as propriedades termodinâmicas de uma substância. Expresse cada uma das seguintes propriedades em função de G_m, T, P, $(\partial G_m/\partial T)_P$, $(\partial G_m/\partial P)_T$, $(\partial^2 G_m/\partial T^2)_P$, $(\partial^2 G_m/\partial P^2)_T$ e $\partial^2 G_m/\partial P\partial T$. (*a*) S_m; (*b*) V_m; (*c*) H_m; (*d*) U_m; (*e*) $C_{P,m}$; (*f*) $C_{V,m}$; (*g*) α; (*h*) κ. [Usando equações semelhantes a (4.60) e (4.63) para ΔH e ΔS e dados experimentais para C_P, α e κ, podemos construir uma equação fundamental de estado da forma $G_m = f(T, P)$, atribuindo-se arbitrariamente para U e S um valor nulo para algum estado de referência, que geralmente é considerado como o líquido no ponto triplo. Equações fundamentais de estado exatas foram obtidas para vários fluidos. Para o H_2O fluido, equações fundamentais de estado contêm aproximadamente 50 parâmetros cujos valores são ajustados para fornecer bons ajustes dos dados experimentais; veja A. Saul e W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1537 (1989); P. G. Hill, *ibid.*, **19**, 1233 (1990).]

4.55 Quando 3,00 mol de um determinado gás são aquecidos reversivelmente de 275 K e 1 bar para 375 K e 1 bar, ΔS vale 20,0 J/K. Se 3,00 mol deste gás são aquecidos irreversivelmente de 275 K e 1 bar para 375 K e 1 bar, ΔS será maior, menor ou igual a 20,0 J/K?

4.56 Em cada um dos conjuntos de grandezas vistos a seguir, todas, exceto uma, têm algo em comum. Indique em cada caso o que elas têm em comum e diga qual das grandezas não pertence ao conjunto. (Em alguns casos, pode ser possível mais de uma resposta para a propriedade em comum.) (*a*) C_V, C_p, U, T, S, G, A, V; (*b*) H, U, G, S, A.

4.57 Para cada uma das seguintes afirmações, dia que função(ões) de estado está(estão) sendo descrita(s). (*a*) Permite encontrar as velocidades da variação da entalpia e da entropia em relação à temperatura a pressão constante. (*b*) Determinaram se uma substância i na fase α está em equilíbrio de fase com i na fase β. (*c*) Permite encontrar as velocidades da variação de U e de S com respeito a T a V constante. (*d*) É máxima quando um sistema isolado alcança o equilíbrio. (*e*) É máxima quando um sistema alcança o equilíbrio. (*f*) É mínima quando um sistema fechado, capaz de efetuar somente trabalho P-V e mantido a T e P constantes, alcança o equilíbrio.

4.58 Verdadeiro ou falso? (*a*) $C_{P,m} - C_{V,m} = R$ para todos os gases. (*b*) $C_P - C_V = TV\alpha^2/\kappa$ para todas as substâncias. (*c*) ΔG é sempre zero para um processo reversível em um sistema fechado capaz de realizar somente trabalho P-V. (*d*) A energia de Gibbs de um sistema fechado capaz de realizar somente trabalho P-V é sempre mínima no equilíbrio. (*e*) O trabalho efetuado por um sistema fechado pode exceder a diminuição de energia interna do sistema. (*f*) ΔG tem que ser negativa para um processo irreversível, isotérmico e isobárico em um sistema fechado capaz de efetuar somente trabalho P-V. (*g*) $G_{sis} + G_{viz}$ é constante para qualquer processo. (*h*) ΔS é positivo para todo processo irreversível. (*i*) $\Delta S_{sis} + \Delta S_{viz}$ é positivo para todo processo irreversível. (*j*) $\Delta(TS) = S\,\Delta T + T\,\Delta S$. (*k*) $\Delta(U - TS) = \Delta U - \Delta(TS)$. (*l*) $(\partial V/\partial T)_P = \Delta V/\Delta T$ para um processo a pressão constante. (*m*) Se um sistema permanece em equilíbrio térmico e mecânico durante um processo, então suas T e P são constantes durante o processo. (*n*) A entropia S de um sistema fechado, capaz de realizar somente trabalho P-V, é sempre máxima no equilíbrio. (*o*) Se $a > b$, então temos que ter $ka > kb$, onde k é uma constante diferente de zero.

CAPÍTULO

5

Funções Termodinâmicas Padrão de Reação

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

Para a reação química $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, vimos que a condição para o equilíbrio da reação é $a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$ [Eq. (4.98)]. Para aplicar efetivamente essa condição às reações, precisamos de tabelas de propriedades termodinâmicas (tais como G, H e S) para substâncias individuais. O principal tópico do presente capítulo é como se utilizar dados experimentais para construir tais tabelas. Nessas tabelas, as propriedades são para substâncias em um certo estado chamado estado-padrão; assim, o presente capítulo inicia definindo o estado-padrão (Seção 5.1). A partir de tabelas de propriedades termodinâmicas nos estados-padrão, pode-se calcular as variações de entalpia, entropia e energia de Gibbs nos estados-padrão para reações químicas. Os Capítulos 6 e 11 demonstram como constantes de equilíbrio para reação podem ser calculadas a partir de tais variações de propriedades nos estados-padrão.

5.1 ESTADOS-PADRÃO DE SUBSTÂNCIAS PURAS

O **estado-padrão** de uma substância pura é definido como segue. Para um sólido puro ou um líquido puro, o estado-padrão é definido como o estado com pressão $P = 1$ bar [Eq. (1.11)] e temperatura T, onde T é a temperatura de interesse. Logo, para cada valor de T existe um único estado-padrão para uma substância pura. O símbolo para um estado-padrão é um sinal de grau sobrescrito (leia-se como "zero", ou "padrão"), com a temperatura escrita como um subscrito. Por exemplo, o volume molar de um sólido ou líquido puro a 1 bar e 200 K é simbolizado por $V^\circ_{m,200}$, onde o sinal de grau sobrescrito indica a pressão-padrão de 1 bar e 200 significa 200 K. Para um gás puro, o estado-padrão à temperatura T é escolhido como o estado onde $P = 1$ bar e o gás se comporta como um gás ideal. Como os gases reais não se comportam de maneira ideal a 1 bar, o estado-padrão de um gás puro é um estado fictício. O cálculo de propriedades do gás no estado-padrão fictício a partir de propriedades do gás real encontra-se discutido na Seção 5.4. Em resumo, os estados-padrão para substâncias puras são:

$$\begin{array}{ll} \text{Sólido ou líquido:} & P = 1 \text{ bar}, T \\ \text{Gás:} & P = 1 \text{ bar}, T, \text{gás ideal} \end{array} \qquad \textbf{(5.1)*}$$

A pressão do estado-padrão é representada por P°:

$$P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \qquad \textbf{(5.2)*}$$

Os estados-padrão para componentes de soluções estão discutidos nos Capítulos 9 e 10.

5.2 ENTALPIA-PADRÃO DE REAÇÃO

Para uma reação química, definimos a **(variação da) entalpia-padrão de reação** ΔH°_T como a variação de entalpia para o processo de transformação dos números de mols estequiométricos dos reagentes puros, separados, cada um em seu estado-padrão à temperatura T, nos números de mols estequiométricos dos produtos puros, separados, cada qual em seu estado-padrão à mesma temperatura T. Frequentemente ΔH°_T é denominado *calor de reação*. (Às vezes o símbolo $\Delta_r H^\circ_T$ é usado para ΔH°_T, onde o subscrito r significa "reação".) A grandeza ΔU°_T é definida de maneira semelhante.

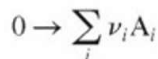
Para a reação

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

a variação de entalpia-padrão ΔH_T° é

$$\Delta H_T^\circ \equiv cH_{m,T}^\circ(\mathrm{C}) + dH_{m,T}^\circ(\mathrm{D}) - aH_{m,T}^\circ(\mathrm{A}) - bH_{m,T}^\circ(\mathrm{B})$$

onde $H_{m,T}^\circ(\mathrm{C})$ é a entalpia molar da substância C em seu estado padrão à temperatura T. Para a reação geral [Eq. (4.94)]

$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i \mathrm{A}_i$$

temos

$$\Delta H_T^\circ \equiv \sum_i \nu_i H_{m,T,i}^\circ \tag{5.3}*$$

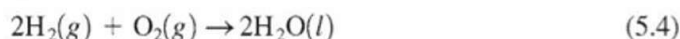
onde os ν_i são os coeficientes estequiométricos (positivos para os produtos e negativos para os reagentes) e $\Delta H_{m,T,i}^\circ$ é a entalpia molar de A_i em seu estado-padrão à temperatura T. Por exemplo, ΔH_T° para $2C_6H_6(l) + 15O_2(g) \rightarrow 12CO_2(g) + 6H_2O(l)$ é

$$\Delta H_T^\circ = 12H_{m,T}^\circ(\mathrm{CO_2}, g) + 6H_{m,T}^\circ(\mathrm{H_2O}, l) - 2H_{m,T}^\circ(\mathrm{C_6H_6}, l) - 15H_{m,T}^\circ(\mathrm{O_2}, g)$$

As letras *l* e *g* representam os estados líquido e gasoso.

Como os coeficientes estequiométricos ν_i em (5.3) são adimensionais, as unidades de ΔH_T° são as mesmas que as de $\Delta H_{m,T,i}^\circ$, a saber, J/mol ou cal/mol. O T subscrito em ΔH_T° é frequentemente omitido. Como ΔH_T° é uma grandeza molar, é melhor que seja escrito como $\Delta H_{m,T}^\circ$. No entanto, o m subscrito normalmente é omitido e não vamos nos preocupar em incluí-lo.

Observe que ΔH° depende de como a reação é escrita. Para

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) \tag{5.4}$$

a entalpia-padrão de reação ΔH_T° [Eq. (5.3)] é duas vezes aquela para

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \tag{5.5}$$

uma vez que cada coeficiente estequiométrico ν_i em (5.4) é duas vezes o ν_i correspondente em (5.5). Ainda que não possamos ter meia molécula, podemos ter metade de um mol de O_2, de modo que (5.5) é uma maneira válida de escrever uma reação em termodinâmica química. Para (5.4), encontramos que $\Delta H_{298}^\circ = -572$ kJ/mol, ao passo que para (5.5) $\Delta H_{298}^\circ = -286$ kJ/mol, em que 298 significa 298,15 K. O fator mol^{-1} em ΔH° indica que estamos dando a variação de entalpia-padrão por mol de reação conforme escrita, em que a "quantidade" de reação que ocorreu é medida por ξ, o grau de avanço (ou extensão) da reação (Seção 4.8). O valor de ΔH° é para $\xi = 1$ mol. Uma vez que $\Delta n_i = \nu_i\xi$ [Eq. (4.95)], quando $\xi = 1$ mol para (5.4), são produzidos 2 mols de H_2O; enquanto isso, quando $\xi = 1$ mol para (5.5), é produzido 1 mol de H_2O.

Queremos ser capazes de calcular ΔH° de uma reação a partir de dados termodinâmicos tabelados para os reagentes e produtos. A definição (5.3) de ΔH_T° contém a entalpia molar do estado-padrão $\Delta H_{m,T}^\circ$ de cada espécie na temperatura T. Entretanto, as leis da termodinâmica permitem-nos medir apenas *variações* de entalpias, energias internas e entropias (ΔH, ΔU e ΔS). Portanto, a termodinâmica não fornece valores absolutos de U, H e S, mas apenas valores relativos, e não conseguimos tabular entalpias absolutas de substâncias. Em vez disso, tabulamos entalpias-padrão de formação. A seção seguinte define a entalpia-padrão de formação $\Delta_f H_{T,i}^\circ$ da substância i e mostra que ΔH_T° da Eq. (5.3) é dado por $\Delta H_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{T,i}^\circ$.

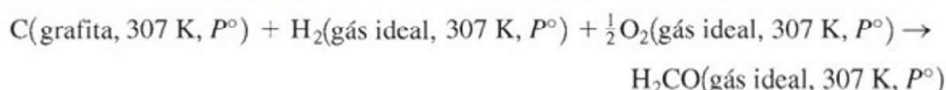
Abreviaturas de Fase

As letras *s*, *l* e *g* significam sólido, líquido e gás. Os sólidos que têm uma estrutura ordenada ao nível molecular são chamados cristalinos (abreviados como *cr*), enquanto sólidos com uma estrutura desordenada são chamados amorfos (abreviados como *am*); veja Seção 23.1. O termo **fase condensada** (abreviada como *cd*) significa ou um sólido ou um líquido; **fase fluida** (abreviada como *fl*) significa ou um líquido ou um gás.

5.3 ENTALPIA-PADRÃO DE FORMAÇÃO

A **entalpia-padrão de formação** (ou **calor-padrão de formação**) $\Delta_f H_T^\circ$ de uma substância pura à temperatura T é o ΔH° para o processo em que um mol da substância em seu estado-padrão a T é formado a partir dos correspondentes elementos individuais a T, estando cada elemento em sua forma de referência. A **forma de referência** (ou **fase de referência**) de um elemento à temperatura T geralmente é tomada como a forma do elemento que é mais estável na temperatura T e pressão de 1 bar.

Por exemplo, a entalpia-padrão de formação do formaldeído gasoso $H_2CO(g)$ a 307 K, simbolizada por $\Delta_f H^\circ_{307,H_2CO(g)}$, é a variação de entalpia-padrão $\Delta_f H^\circ_{307}$ para o processo

$$\text{C(grafita, 307 K, } P^\circ) + \text{H}_2(\text{gás ideal, 307 K, } P^\circ) + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(\text{gás ideal, 307 K, } P^\circ) \rightarrow \text{H}_2\text{CO(gás ideal, 307 K, } P^\circ)$$

Os gases à esquerda estão em seus estados-padrão, o que quer dizer que não estão misturados, cada qual em seu estado-padrão à pressão-padrão $P^\circ = 1$ bar e 307 K. A 307 K e 1 bar, as formas estáveis do hidrogênio e oxigênio são $H_2(g)$ e $O_2(g)$, então $H_2(g)$ e $O_2(g)$ são tomados como as formas de referência do hidrogênio e do oxigênio. A 307 K e 1 bar, a forma mais estável do carbono é a grafita, não o diamante, então a grafita aparece na reação de formação.

Considere $\Delta_f H^\circ$ do HBr(g). A 1 bar, o Br_2 entra em ebulição a 331,5 K. Logo, o $\Delta_f H^\circ_{330}$ do HBr(g) envolve o Br_2 *líquido*, a 330 K e 1 bar, na reação com o $H_2(g)$ no estado-padrão, ao passo que o $\Delta_f H^\circ_{335}$ do HBr(g) envolve o Br_2 *gasoso* no estado-padrão na reação.

Como os valores de $\Delta_f H^\circ$ são *variações* de entalpias, eles podem ser determinados a partir de dados experimentais e equações da termodinâmica; para detalhes, veja a Seção 5.4.

Para um elemento em sua forma de referência, $\Delta_f H_T^\circ$ é zero. Por exemplo, $\Delta_f H^\circ_{307}$ da grafita é, por definição, o ΔH° da reação C(grafita, 307 K, P°) → C(grafita, 307 K, P°). Nada acontece nesse "processo", então ΔH° é zero. Para o diamante, $\Delta_f H^\circ_{307}$ não é zero, mas é o ΔH° de C(grafita, 307 K, P°) → C(diamante, 307 K, P°), que o experimento dá como 1,9 kJ/mol.

Mesmo que uma forma particular de uma substância não possa ser estável à temperatura T e 1 bar, ainda assim pode-se usar dados experimentais e equações da termodinâmica para determinar $\Delta_f H_T^\circ$ daquela forma. Por exemplo, $H_2O(g)$ não é estável a 25°C e 1 bar, mas podemos usar a medida do calor de vaporização da água líquida a 25°C para determinar $\Delta_f H^\circ_{298}$ de $H_2O(g)$; veja a Seção 5.10 para detalhes.

Agora, vamos provar que a variação de entalpia-padrão ΔH_T° para uma reação química é dada por

$$\Delta H_T^\circ = \sum_i \nu_i \, \Delta_f H_{T,i}^\circ \qquad (5.6)^*$$

onde ν_i é o coeficiente estequiométrico da substância i na reação e $\Delta_f H_T^\circ$ é a entalpia-padrão de formação da substância i à temperatura T.

Para provar (5.6), considere a reação aA + bB → cC + dD, onde a, b, c e d são os coeficientes estequiométricos sem sinal e A, B, C e D são as substâncias. A Fig. 5.1 mostra dois caminhos isotérmicos diferentes dos reagentes para os produtos em seus estados-padrão. A etapa 1 é uma conversão direta dos reagentes em produtos. A etapa 2 é uma conversão dos reagentes em elementos no estado-padrão em suas formas de referência. A etapa 3 é uma conversão dos elementos em produtos. (É claro que os mesmos elementos produzidos pela decomposição dos reagentes formarão os produtos.) Como H é uma função de estado, ΔH é

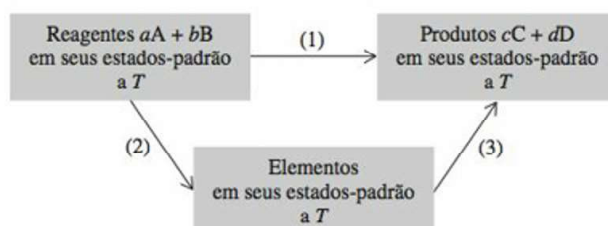



Figura 5.1

Etapas utilizadas para relacionar ΔH° de uma reação com $\Delta_f H^\circ$ dos reagentes e dos produtos.

independente do caminho e $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$. Temos $\Delta H_1 = \Delta H_T^\circ$ para a reação. O inverso do processo 2 formaria aA + bB a partir de seus elementos; logo,

$$-\Delta H_2 = a\,\Delta_f H_T^\circ(\mathrm{A}) + b\,\Delta_f H_T^\circ(\mathrm{B})$$

onde $\Delta_f H_T^\circ(\mathrm{A})$ é a entalpia-padrão de formação da substância A à temperatura T. A etapa 3 é a formação de cC + dD a partir de seus elementos, assim

$$\Delta H_3 = c\,\Delta_f H_T^\circ(\mathrm{C}) + d\,\Delta_f H_T^\circ(\mathrm{D})$$

A relação $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ fica

$$\Delta H_T^\circ = -a\,\Delta_f H_T^\circ(\mathrm{A}) - b\,\Delta_f H_T^\circ(\mathrm{B}) + c\,\Delta_f H_T^\circ(\mathrm{C}) + d\,\Delta_f H_T^\circ(\mathrm{D})$$

que é a Eq. (5.6) para a reação aA + bB → cC + dD, pois os coeficientes estequiométricos ν_i são negativos para os reagentes.

Há um número muito maior de reações químicas do que de substâncias químicas. Em vez de ter de medir e tabular ΔH° para toda reação química possível, podemos usar (5.6) para calcular ΔH° a partir de valores de $\Delta_f H^\circ$ tabulados das substâncias envolvidas, contanto que tenhamos determinado o $\Delta_f H^\circ$ de cada substância. A seção seguinte nos mostra como $\Delta_f H^\circ$ é medido.

5.4 DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS-PADRÃO DE FORMAÇÃO E DE REAÇÃO

Figura 5.2

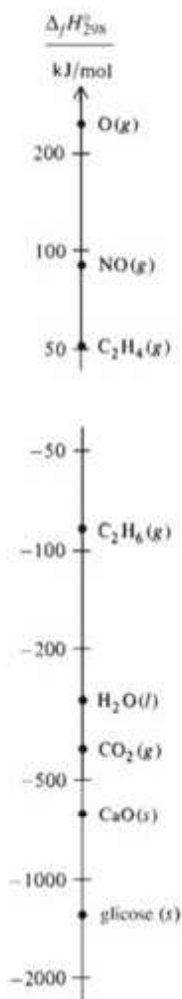
Valores de $\Delta_f H^\circ_{298}$. As escalas são logarítmicas.

Medição de $\Delta_f H^\circ$

A grandeza $\Delta_f H^\circ_{T,i}$ é o ΔH° para converter isotermicamente elementos puros no estado-padrão em suas formas de referência em um mol da substância i no estado-padrão. Para determinar $\Delta_f H^\circ_{T,i}$, efetuamos as seguintes etapas:

1. Se qualquer dos elementos envolvidos são gases na temperatura T e na pressão de 1 bar, calculamos ΔH para a transformação hipotética de cada elemento gasoso de um gás ideal a T e 1 bar em um gás real a T e 1 bar. Esta etapa é necessária porque o estado-padrão de um gás é o gás ideal hipotético a 1 bar, enquanto apenas gases reais existem a 1 bar. O procedimento para esse cálculo é dado ao final da presente seção.
2. Medimos ΔH para o processo de mistura dos elementos puros a T e 1 bar.
3. Utilizamos $\Delta H = \int_1^2 C_P dT + \int_1^2 (V - TV\alpha) dP$ [Eq. (4.63)] para determinar o ΔH para levar a mistura de T e 1 bar para as condições nas quais planejamos realizar a reação para formar a substância i. (Por exemplo, na combustão de um elemento com oxigênio, poderíamos desejar que a pressão inicial fosse 30 atm.)
4. Utilizamos um calorímetro (veja após o Exemplo 5.1) para medir ΔH para a reação em que o composto é formado a partir de uma mistura de elementos.
5. Usamos (4.63) para determinar o ΔH para levarmos o composto do estado em que é formado na etapa 4 para T e 1 bar.
6. Se o composto i é um gás, calculamos ΔH para a transformação hipotética de i vindo de um gás real para um gás ideal a T e 1 bar.

O resultado líquido dessas seis etapas é a conversão dos elementos no estado-padrão a T em i no estado-padrão a T. A entalpia-padrão de formação $\Delta_f H^\circ_{T,i}$ é a soma desses seis ΔH. A contribuição principal vem, de longe, da etapa 4, mas em trabalhos de precisão incluem-se todas as etapas.

Uma vez tendo sido determinado $\Delta_f H_i^\circ$ em uma temperatura, seu valor em qualquer outra temperatura pode ser calculado usando-se dados de C_P para i e seus elementos (veja Seção 5.5). Quase todas as tabelas termodinâmicas apresentam $\Delta_f H^\circ$ a 298,15 K (25°C). Em algumas tabelas, $\Delta_f H^\circ$ aparece em outras temperaturas. Alguns valores de $\Delta_f H^\circ_{298}$ estão representados graficamente na Fig. 5.2. Uma tabela de $\Delta_f H^\circ_{298}$ é dada no Apêndice. Uma vez que tenhamos construído tal tabela, podemos utilizar a Eq. (5.6) para determinar $\Delta_r H^\circ_{298}$ para qualquer reação cujas espécies estejam presentes na tabela.

EXEMPLO 5.1 Cálculo de $\Delta H°$ a partir de dados de $\Delta_f H°$

Determine ΔH°_{298} para a combustão de um mol de glicina, NH_2CH_2COOH, o mais simples dos aminoácidos, de acordo com

$$NH_2CH_2COOH(s) + \tfrac{9}{4}\,O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + \tfrac{5}{2}\,H_2O(l) + \tfrac{1}{2}\,N_2(g) \qquad (5.7)$$

A substituição dos valores de $\Delta_f H^\circ_{298}$ do Apêndice em $\Delta H^\circ_{298} = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_{298,\,i}$ [Eq. (5.6)] dá ΔH°_{298} como

$$[\tfrac{1}{2}(0) + \tfrac{5}{2}(-285{,}830) + 2(-393{,}509) - (-528{,}10) - \tfrac{9}{4}(0)]\ \text{kJ/mol}$$
$$= -973{,}49\ \text{kJ/mol}$$

Exercício

Use os dados do Apêndice para determinar ΔH°_{298} para a combustão de um mol de sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}(s)$, em $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$. (*Resposta:* – 5644,5 kJ/mol.)

Calorimetria

Para executar a etapa 4 do procedimento dado anteriormente a fim de determinar $\Delta_f H^\circ$ de um composto, temos de medir ΔH para a reação química que forma o composto a partir de seus elementos. Para certos compostos, isto pode ser feito em um calorímetro. Vamos considerar a medição de ΔH para reações químicas em geral, não apenas para reações de formação.

O tipo mais comum de reação calorimetricamente estudado é a combustão. Também são medidos calores de hidrogenação, halogenação, neutralização, solução, diluição, mistura, transições de fase etc. As capacidades caloríficas também são determinadas em um calorímetro. As reações em que algumas das espécies são gases (por exemplo, reações de combustão) são estudadas em um calorímetro a volume constante. As reações que não envolvem gases são estudadas em um calorímetro a pressão constante.

A **entalpia-padrão de combustão** $\Delta_c H^\circ_T$ de uma substância é ΔH°_T para a reação na qual um mol da substância é queimado na presença de O_2. Por exemplo, o $\Delta_c H^\circ$ para glicina sólida é o $\Delta H°$ da reação (5.7). Alguns valores de $\Delta_c H^\circ_{298}$ encontram-se representados graficamente na Fig. 5.3.

Figura 5.3

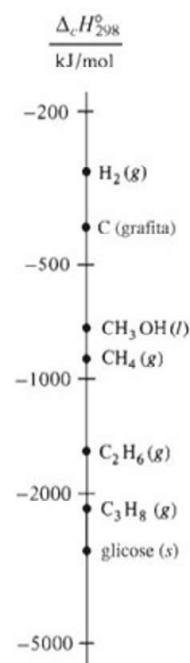
Entalpias-padrão de combustão a 25°C. A escala é logarítmica. Os produtos são $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$.

Uma **bomba calorimétrica adiabática** (Fig. 5.4) é empregada para medir calores de combustão. Seja R a mistura dos reagentes, P a mistura dos produtos e K as paredes da bomba mais o banho de água circundante. Suponha que iniciamos com os reagentes a 25°C. Seja ΔT a elevação da temperatura devido à reação. Consideremos o sistema como sendo a bomba, seu conteúdo e o banho de água circundante. Esse sistema é termicamente isolado e não realiza trabalho sobre sua vizinhança (exceto uma quantidade de trabalho inteiramente insignificante realizado pela expansão do banho de água quando a temperatura aumenta). Portanto, $q = 0$ e $w = 0$. Logo, $\Delta U = 0$ para a reação, conforme observado na etapa (*a*) da Fig. 5.4.

Após o aumento de temperatura ΔT devido à reação ser medido com exatidão, esfria-se o sistema de volta para 25°C. Em seguida, mede-se a quantidade de energia elétrica U_{el} que deve ser fornecida para elevar a temperatura do sistema de 25°C até 25°C + ΔT; esta é a etapa (*b*) da Fig. 5.4. Temos $\Delta U_b = U_{el} = VIt$, onde V, I e t são voltagem, corrente e tempo.

A grandeza desejada $\Delta_r U_{298}$ (onde *r* significa reação) é mostrada na etapa (*c*). A variação da função de estado U deve ser a mesma para o caminho (*a*) que para o caminho (*c*) + (*b*), uma vez que esses caminhos ligam os mesmos dois estados. Assim, $\Delta U_a = \Delta U_c + \Delta U_b$ e $0 = \Delta_r U_{298} + U_{el}$. Logo, $\Delta_r U_{298} = -U_{el}$, e o U_{el} medido possibilita a determinação de $\Delta_r U_{298}$.

Em vez de usar U_{el}, poderíamos empregar um procedimento alternativo. Vimos que $\Delta_r U_{298} = -\Delta U_b$ (Fig. 5.4*b*). Se imaginarmos que realizamos a etapa (*b*) fornecendo calor q_b para o sistema K + P (em vez de usar energia elétrica), então teremos $\Delta U_b = q_b = C_{K+P}\,\Delta T$, onde C_{K+P} é a capacidade calorífica média do sistema K + P na faixa de temperatura considerada. Assim,

$$\Delta_r U_{298} = -C_{K+P}\,\Delta T \qquad (5.8)$$

Termômetro
Fios de ignição
Aquecedor elétrico
Agitador
H_2O
$O_2(g)$
Pastilha da amostra
(*a*)

(*b*)

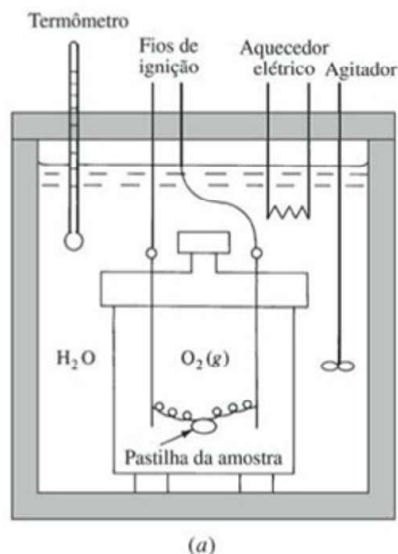



Figura 5.4

(*a*) Bomba calorimétrica adiabática. As paredes sombreadas são adiabáticas. (*b*) Relações de energia para este calorímetro.

Para determinar C_{K+P}, repetimos o experimento de combustão no mesmo calorímetro usando ácido benzoico, cujo ΔU de combustão é conhecido com exatidão. Para a queima do ácido benzoico, sejam $\Delta_r U'_{298}$, P′ e $\Delta T'$ a representação do ΔU_{298} de reação, dos produtos da reação e do aumento da temperatura. Semelhante à Eq. (5.8), temos $\Delta_c U'_{298} = -C_{K+P'}\,\Delta T'$. A medição de $\Delta T'$ e o cálculo de $\Delta_r U'_{298}$ a partir do ΔU da combustão do ácido benzoico, que é conhecido, então nos dá a capacidade calorífica $C_{K+P'}$. As faixas de temperatura nas quais são realizadas as duas combustões são muito semelhantes. Além disso, a principal contribuição para $C_{K+P'}$ e C_{K+P} vem das paredes da bomba e do banho-maria. Por essas razões, é uma excelente aproximação considerar $C_{K+P'} = C_{K+P}$. (Em trabalhos de precisão, a diferença entre os dois é calculada usando-se as capacidades caloríficas dos produtos da combustão.) Conhecendo-se C_{K+P}, determinamos $\Delta_r U_{298}$ a partir da Eq. (5.8).

Para determinar a variação de energia interna padrão ΔU°_{298} para a reação, temos de levar em conta as variações de U_R e U_P que ocorrem quando os reagentes e produtos são levados dos estados que ocorrem no calorímetro até seus estados-padrão. Esta correção é tipicamente em torno de 0,1% para reações de combustão.

(Uma análise semelhante à Fig. 5.4*b* possibilita estimar a temperatura de uma chama. Veja Probl. 5.60.)

Para reações que não envolvem gases, pode-se utilizar um calorímetro adiabático a pressão constante. A discussão é semelhante à da bomba calorimétrica adiabática, exceto que P é mantido fixo em lugar de V, e o ΔH da reação é medido em vez de ΔU.

EXEMPLO 5.2 Cálculo de $\Delta_c U^\circ$ a partir de dados calorimétricos

A combustão de 2,016 g de glicose sólida ($C_6H_{12}O_6$) a 25°C em uma bomba calorimétrica adiabática com capacidade calorífica de 9550 J/K dá um aumento de temperatura de 3,282°C. Determine $\Delta_c U^\circ_{298}$ da glicose sólida.

Desprezando-se a capacidade calorífica dos produtos, a Eq. (5.8) dá $\Delta U = -$ (9550 J/K)(3,282 K) = – 31,34 kJ para a combustão de 2,016 g de glicose. O experimentalista queimou (2,016 g)/(180,16 g/mol) = 0,01119 mol. Daí, ΔU por mol de glicose queimada é (– 31,34 kJ)/(0,01119 mol) = – 2801 kJ/mol, e este resultado é o valor de $\Delta_c U^\circ_{298}$ se a diferença entre as condições no calorímetro e as condições do estado-padrão for insignificante.

Exercício

Se 1,247 g de glicose é queimado em uma bomba calorimétrica adiabática, cuja capacidade calorífica é 11,45 kJ/K, qual será o aumento de temperatura? (*Resposta:* 1,693 K.)

Relação entre ΔH^o e ΔU^o

O estudo calorimétrico de uma reação dá ou ΔU^o ou ΔH^o. O uso de $H \equiv U + PV$ permite a interconversão entre ΔH^o e ΔU^o. Para um processo a pressão constante, $\Delta H = \Delta U + P\,\Delta V$. Como a pressão-padrão P^o [Eq. (5.2)] é a mesma para todas as substâncias, a conversão de reagentes puros no estado-padrão em produtos é um processo a pressão constante e para uma reação, temos

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + P^\circ\,\Delta V^\circ \tag{5.9}$$

Semelhante a $\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i H^\circ_{m,i}$ [Eq. (5.3)], as variações de volume e energia interna no estado-padrão para uma reação são dadas por $\Delta V^\circ = \sum_i \nu_i V^\circ_{m,i}$ e $\Delta U^\circ = \sum_i \nu_i U^\circ_{m,i}$. Um somatório como $\sum_i \nu_i U^\circ_{m,i}$ parece abstrato, mas quando vemos $\sum_i \nu_i \cdots$, podemos traduzir isto em "produtos menos reagentes", uma vez que o coeficiente estequiométrico ν é positivo para os produtos e negativo para os reagentes.

Os volumes molares dos gases a 1 bar são muito maiores do que os dos líquidos ou sólidos, de modo que é uma excelente aproximação considerar apenas os reagentes e produtos gasosos ao aplicarmos (5.9). Por exemplo, considere a reação

$$aA(s) + bB(g) \rightarrow cC(g) + dD(g) + eE(l)$$

Ignorando-se os volumes das substâncias sólidas e líquidas A e E, temos $\Delta V^o = cV^o_{m,C} + dV^o_{m,D} - bV^o_{m,B}$. O estado-padrão de um gás é um gás ideal, assim, $V^o_m = RT/P^o$ para cada um dos gases C, D e B. Portanto, $\Delta V^o = (c + d - b)RT/P^o$. A grandeza $c + d - b$ é o número total de mols dos gases produtos menos o número total de mols dos gases reagentes. Assim, $c + d - b$ é a variação do número de mols de gás para a reação. Escrevemos $c + d - b = \Delta n_g/\text{mol}$, onde n_g significa número de mols de gás. Uma vez que $c + d - b$ é um número adimensional, dividimos Δn_g pelo "mol" unitário tornando-o adimensional. Assim, temos $\Delta V^o = (\Delta n_g/\text{mol})RT/P^o$, e (5,9) fica

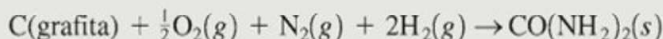
$$\Delta H^\circ_T = \Delta U^\circ_T + \Delta n_g RT/\text{mol} \tag{5.10}$$

Por exemplo, a reação $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$ tem $\Delta n_g/\text{mol} = 3 - 1 - 5 = -3$, e (5.10) dá $\Delta H^\circ_T = \Delta U^\circ_T - 3RT$. A 300 K, $\Delta H^o - \Delta U^o = -7{,}48$ kJ/mol para essa reação, que é pequeno, porém não insignificante.

EXEMPLO 5.3 Cálculo de $\Delta_f U^o$ e $\Delta_f H^o$

Para a $CO(NH_2)_2(s)$, $\Delta_f H^\circ_{298} = -333{,}51$ kJ/mol. Determine $\Delta_f U^\circ_{298}$ da $CO(NH_2)_2(s)$.

A reação de formação é

$$\text{C(grafita)} + \tfrac{1}{2}O_2(g) + N_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow CO(NH_2)_2(s)$$

e tem $\Delta n_g/\text{mol} = 0 - 2 - 1 - \frac{1}{2} = -\frac{7}{2}$. A Eq. (5.10) dá

$$\Delta_f U^\circ_{298} = -333{,}51\ \text{kJ/mol} - (-\tfrac{7}{2})(8{,}314 \times 10^{-3}\ \text{kJ/mol-K})(298{,}15\ \text{K})$$
$$= -324{,}83\ \text{kJ/mol}$$

Exercício

Para o $CF_2ClCF_2Cl(g)$, $\Delta_f H^\circ_{298} = -890{,}4$ kJ/mol. Determine $\Delta_f U^\circ_{298}$ do $CF_2ClCF_2Cl(g)$. (*Resposta:* – 885,4 kJ/mol.)

Exercício

No Exemplo 5.2, o $\Delta_c U^\circ_{298}$ da glicose foi determinado como – 2801 kJ/mol. Determine $\Delta_c H^\circ_{298}$ da glicose. (*Resposta:* – 2801 kJ/mol.)

Para reações que não envolvem gases, Δn_g é zero e $\Delta H°$ é essencialmente o mesmo que $\Delta U°$ dentro do erro experimental. Para reações que envolvem gases, a diferença entre $\Delta H°$ e $\Delta U°$, embora certamente não desprezível, geralmente não é grande. A grandeza RT em (5.10) é igual a 2,5 kJ/mol a 300 K e 8,3 kJ/mol a 1000 K, e Δn_g/mol geralmente é um pequeno inteiro. Esses valores de RT são pequenos se comparados com valores típicos de $\Delta H°$, que são centenas de kJ/mol (veja os valores de $\Delta_f H°$ no Apêndice.) Ao raciocinarem qualitativamente, os químicos geralmente não se importam em fazer a distinção entre $\Delta H°$ e $\Delta U°$.

A Lei de Hess

Suponha que estamos querendo saber a entalpia-padrão de formação $\Delta_f H°_{298}$ do gás etano a 25°C. Essa entalpia é o $\Delta H°_{298}$ da reação 2C(grafita) + $3H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$. Infelizmente, não podemos reagir grafita com hidrogênio e esperar obter etano, de modo que o calor de formação do etano não pode ser medido diretamente. Isso é verdade para a maioria dos compostos. Em vez disso, determinamos os calores de combustão do etano, hidrogênio e grafita, sendo esses calores facilmente medidos. Os seguintes valores são encontrados a 25°C:

$$C_2H_6(g) + \tfrac{7}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l) \qquad \Delta H°_{298} = -1560 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$$C(\text{grafita}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H°_{298} = -393\tfrac{1}{2} \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H°_{298} = -286 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

Multiplicando-se a definição $\Delta H° = \sum_i \nu_i H°_{m,i}$ [Eq. (5.3)] por – 1, 2 e 3 para as reações (1), (2) e (3), respectivamente, obtemos

$$-(-1560 \text{ kJ/mol}) = -2H°_m(CO_2) - 3H°_m(H_2O) + H°_m(C_2H_6) + 3{,}5H°_m(O_2)$$

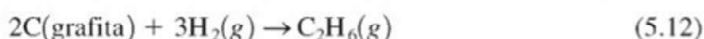
$$2(-393\tfrac{1}{2} \text{ kJ/mol}) = 2H°_m(CO_2) - 2H°_m(O_2) - 2H°_m(C)$$

$$3(-286 \text{ kJ/mol}) = 3H°_m(H_2O) - 3H°_m(H_2) - 1{,}5H°_m(O_2)$$

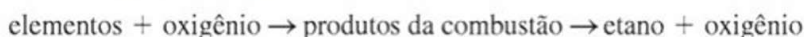
onde fica subentendido o subscrito 298 nos $H°_m$. A soma dessas equações dá

$$-85 \text{ kJ/mol} = H°_m(C_2H_6) - 2H°_m(C) - 3H°_m(H_2) \qquad (5.11)$$

Porém a grandeza do lado direito de (5.11) é o $\Delta H°$ para a reação de formação desejada

$$2C(\text{grafita}) + 3H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g) \qquad (5.12)$$

Portanto, $\Delta_f H°_{298} = -85$ kJ/mol para o etano.

Podemos economizar tempo na escrita se simplesmente olharmos as reações químicas (1) a (3), imaginar quais fatores são necessários para multiplicar cada reação de modo que totalizem a reação desejada (5.12), e aplicar esses fatores aos valores de $\Delta H°$. Assim, a reação desejada (5.12) tem 2 mols de C à esquerda, e a multiplicação da reação (2) por 2 dará 2 mols de C à esquerda. De maneira semelhante, multiplicamos a reação (1) por – 1 dando 1 mol de C_2H_6 à direita e multiplicamos a reação (3) por 3 dando 3 mols de H_2 à esquerda. A multiplicação das reações (1), (2) e (3) por – 1, 2, e 3, seguida da soma, dá a reação (5.12). Desse modo, $\Delta H°_{298}$ para (5.12) é $[-(-1560) + 2(-393\tfrac{1}{2}) + 3(-286)]$ kJ/mol. O procedimento de combinar calores de diversas reações para obter o calor de uma reação desejada é a *lei de Hess*. Sua validade repousa no fato de H ser uma função de estado, então $\Delta H°$ é independente do caminho utilizado para ir dos reagentes até os produtos. $\Delta H°$ para o caminho elementos → etano é o mesmo que o $\Delta H°$ para o caminho

$$\text{elementos} + \text{oxigênio} \rightarrow \text{produtos da combustão} \rightarrow \text{etano} + \text{oxigênio}$$

Como os reagentes e os produtos não estão normalmente em seus estados-padrão quando realizamos uma reação, a variação real de entalpia ΔH_T para uma reação difere algo de $\Delta H°_T$. No entanto, essa diferença é pequena, sendo improvável que ΔH_T e $\Delta H°_T$ tenham sinais diferentes. Para a discussão deste parágrafo, vamos supor que ΔH_T e $\Delta H°_T$ têm o mesmo sinal. Se esse sinal é positivo, diz-se que a reação é **endotérmica**; se esse sinal é negativo, a reação é **exotérmica**. Para uma reação conduzida a pressão constante em um sistema com somente trabalho P-V, ΔH é igual a q_P, com o calor fluindo para dentro do sistema.

As grandezas ΔH_T e ΔH_T° correspondem a diferença de entalpia entre produtos e reagentes *à mesma temperatura T*; $\Delta H_T = H_{\text{produtos},T} - H_{\text{reagentes},T}$. Portanto, quando uma reação ocorre em condições de T e P constantes (em um banho termostatizado), o calor q absorvido pelo sistema é igual a ΔH_T. Para uma reação exotérmica ($\Delta H_T < 0$) que ocorre a T e P constantes, q é negativo e o sistema libera calor para suas vizinhanças. Quando uma reação endotérmica ocorre a T e P constantes, o calor flui para dentro do sistema. Se uma reação exotérmica é realizada em condições adiabáticas e a P constante, então $q = 0$ (uma vez que o processo é adiabático) e $\Delta H \equiv H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} = 0$ (pois $\Delta H = q_P$); aqui, os produtos estarão a uma temperatura mais elevada do que os reagentes (Fig. 5.5). Para uma reação exotérmica que ocorre em condições que não são nem adiabáticas nem isotérmicas, algum calor flui para as vizinhanças e a temperatura do sistema aumenta em uma quantidade que é menor que o ΔT sob condições adiabáticas.

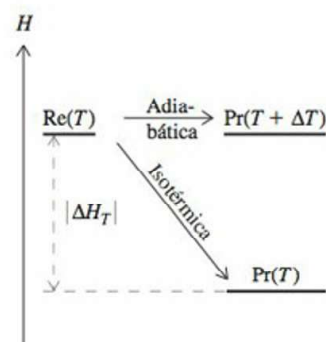



Figura 5.5

Variações de entalpia para transformações adiabáticas *versus* transformações isotérmicas de reagentes (Re) em produtos (Pr) a pressão constante. A reação é exotérmica.

EXEMPLO 5.4 Cálculo de $\Delta_f H^\circ$ e $\Delta_f U^\circ$ a partir de $\Delta_c H^\circ$

A entalpia-padrão de combustão $\Delta_c H_{298}^\circ$ para a combustão do $C_2H_6(g)$ em $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$ é – 1559,8 kJ/mol. Use essa $\Delta_c H^\circ$ e os dados do Apêndice para $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$ para determinar $\Delta_f H_{298}^\circ$ e $\Delta_f U_{298}^\circ$ do $C_2H_6(g)$.

Combustão significa queima na presença de oxigênio. A reação de combustão para um mol de etano é

$$C_2H_6(g) + \tfrac{7}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

A relação $\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$ [Eq. (5.6)] dá para essa combustão

$$\Delta_c H^\circ = 2\,\Delta_f H^\circ(CO_2, g) + 3\,\Delta_f H^\circ(H_2O, l) - \Delta_f H^\circ(C_2H_6, g) - \tfrac{7}{2}\,\Delta_f H^\circ(O_2, g)$$

A substituição dos valores de $\Delta_f H^\circ$ do $CO_2(g)$ e da $H_2O(l)$ e da $\Delta_c H^\circ$ dá, a 298 K

$$-1559{,}8 \text{ kJ/mol} = 2(-393{,}51 \text{ kJ/mol}) + 3(-285{,}83 \text{ kJ/mol}) - \Delta_f H^\circ(C_2H_6, g) - 0$$

$$\Delta_f H^\circ(C_2H_6, g) = -84{,}7 \text{ kJ/mol}$$

Observe que este exemplo essencialmente repete o cálculo anterior da lei de Hess. As reações (2) e (3) vistas anteriormente são as reações de formação do $CO_2(g)$ e da $H_2O(l)$.

Para determinar $\Delta_f U_{298}^\circ$ a partir de $\Delta_f H_{298}^\circ$, temos que escrever a reação de formação para o C_2H_6, que é 2C(grafita) + $3H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$. Esta reação tem $\Delta n_g/\text{mol} = 1 - 3 = -2$, e a Eq. (5.10) dá

$$\Delta_f U_{298}^\circ = -84{,}7 \text{ kJ/mol} - (-2)(0{,}008314 \text{ kJ/mol-K})(298{,}1 \text{ K}) = -79{,}7 \text{ kJ/mol}$$

Um erro comum dos alunos é determinar Δn_g a partir da reação de combustão em vez de usar a reação de formação.

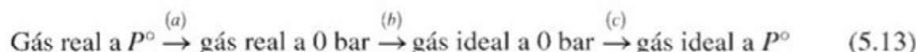
Exercício

O $\Delta_c H_{298}^\circ$ do buckminsterfulereno cristalino, $C_{60}(cr)$, é $-2{,}589 \times 10^4$ kJ/mol [H. P. Diogo *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 3541 (1993)]. Com a ajuda dos dados do Apêndice, determine $\Delta_f H_{298}^\circ$ do $C_{60}(cr)$. (*Resposta:* $2{,}28 \times 10^3$ kJ/mol.)

Cálculo de $H_{id} - H_{re}$

O estado-padrão de um gás é o gás ideal hipotético a 1 bar. Para determinar $\Delta_f H^\circ$ de um composto gasoso ou de um composto formado de elementos gasosos, temos que calcular a diferença entre a entalpia do gás ideal no estado-padrão e a entalpia do gás real (etapas 1 e 6 da primeira parte da Seção 5.4). Seja $H_{re}(T, P^\circ)$ a entalpia de uma substância gasosa (real) a T e P°, e seja $H_{id}(T, P^\circ)$ a entalpia do gás ideal fictício correspondente, a T e P°, onde $P^\circ \equiv 1$ bar. $H_{id}(T, P^\circ)$ é a entalpia de um gás hipotético onde cada molécula tem a mesma estrutura

(distâncias e ângulos de ligação e conformação) do gás real, mas em que não existem quaisquer forças entre as moléculas. Para determinar $H_{id} - H_{re}$, utilizamos o seguinte processo isotérmico hipotético a T:

$$\text{Gás real a } P^\circ \xrightarrow{(a)} \text{gás real a 0 bar} \xrightarrow{(b)} \text{gás ideal a 0 bar} \xrightarrow{(c)} \text{gás ideal a } P^\circ \tag{5.13}$$

Na etapa (a), reduzimos isotermicamente a pressão do gás real de 1 bar para zero. Na etapa (b), mexemos uma varinha de condão que elimina interações intermoleculares, portanto, mudamos o gás real em um gás ideal à pressão zero. Na etapa (c), aumentamos isotermicamente a pressão do gás ideal de 0 para 1 bar. O processo global converte o gás real a 1 bar e T em um gás ideal a 1 bar e T. Para esse processo,

$$\Delta H = H_{id}(T, P^\circ) - H_{re}(T, P^\circ) = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c \tag{5.14}$$

A variação de entalpia ΔH_a para a etapa (a) é calculada a partir da forma integrada da Eq. (4.48), $(\partial H/\partial P)_T = V - TV\alpha$ [Eq. (4.63) com $dT = 0$]:

$$\Delta H_a = H_{re}(T, 0 \text{ bar}) - H_{re}(T, P^\circ) = \int_{P^\circ}^{0} (V - TV\alpha)\, dP$$

Para a etapa (b) $\Delta H_b = H_{id}\,(T, 0 \text{ bar}) - H_{re}(T, 0 \text{ bar})$. A grandeza $U_{re} - U_{id}$ (ambas à mesma T) é $U_{intermol}$ (Seção 2.11), a contribuição de interações intermoleculares para a energia interna. Como as interações intermoleculares vão a zero, à medida que P tende a zero no gás real, temos $U_{re} = U_{id}$ no limite de pressão zero. Além disso, à medida que P tende a zero, a equação de estado para o gás real aproxima-se daquela para o gás ideal. Logo, $(PV)_{re}$ é igual a $(PV)_{id}$ no limite de pressão zero. Portanto, $H_{re} \equiv U_{re} + (PV)_{re}$ é igual a H_{id} no limite de pressão zero:

$$H_{re}(T, 0 \text{ bar}) = H_{id}(T, 0 \text{ bar}) \quad \text{e} \quad \Delta H_b = 0 \tag{5.15}$$

Para a etapa (c), ΔH_c é zero, pois H de um gás ideal é independente da pressão. A Equação (5.14) se torna

$$H_{id}(T, P^\circ) - H_{re}(T, P^\circ) = \int_0^{P^\circ} \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] dP \quad T \text{ constante} \tag{5.16}$$

onde foi utilizado $\alpha \equiv V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$. A integral em (5.16) é calculada usando os dados de P-V-T ou uma equação de estado (Seção 8.8) para o gás real. A diferença $H_{m,re} - H_{m,id}$ é bastante pequena a 1 bar (pois as interações intermoleculares são bastante pequenas em um gás a 1 bar), mas é incluída em trabalhos de precisão. Alguns valores de $H_{m,re} - H_{m,id}$ a 298 K e 1 bar são – 7 J/mol para o Ar, – 17 J/mol para o Kr e – 61 J/mol para o C_2H_6. A Fig. 5.6 é a curva de $H_{m,re}$ e $H_{m,id}$ em função de P para o $N_2(g)$ a 25°C, com $H_{m,id}$ fixado arbitrariamente igual a zero. As etapas (a) e (c) do processo (5.13) estão indicadas na figura. As atrações intermoleculares tornam U_{re} e H_{re} ligeiramente menores que U_{id} e H_{id}, respectivamente, a 1 bar.

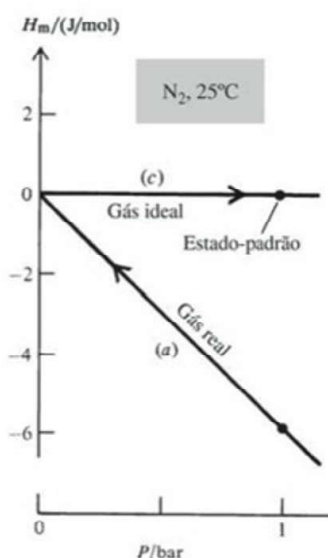



Figura 5.6

Variação de H_m com P para a conversão isotérmica do N_2 gasoso de gás real em gás ideal a 25°C.

Entalpias Convencionais. Em vez de tabular valores de $\Delta_f H^\circ$ e os utilizar para determinar ΔH° das reações, pode-se construir uma tabela de entalpias *convencionais* (ou *relativas*) para o estado-padrão das substâncias e utilizar essas entalpias para calcular ΔH° de reações a partir de $\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i H^\circ_{m,i}$, onde $H^\circ_{m,i}$ é a entalpia molar convencional da substância i em seu estado-padrão. Para construir essa tabela, começamos atribuindo arbitrariamente o valor zero à entalpia molar convencional a 25°C e 1 bar da forma mais estável de cada elemento puro:

$$H^\circ_{m,298} = 0 \qquad \text{para cada elemento em sua forma estável} \tag{5.17}$$

Muito embora as entalpias absolutas reais de diferentes elementos sejam distintas, a convenção (5.17) não pode provocar erro em reações químicas porque os elementos nunca são interconvertidos em reações químicas. Conhecendo a $H^\circ_{m,298}$ de um elemento, podemos usar $\Delta H = \int_1^2 C_P\, dT$ a P constante para determinar a H°_m de um elemento em qualquer temperatura T. Se ocorrerem quaisquer mudanças de fase entre 298,15 K e T, incluímos separadamente essas contribuições.

Até agora foram considerados apenas elementos. Suponha que queiramos a entalpia convencional da água líquida a T. A reação de formação é $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$. Portanto, $\Delta_f H_T^\circ(H_2O,l) = H_{m,T}^\circ(H_2O,l) - H_{m,T}^\circ(H_2,g) - \frac{1}{2}H_{m,T}^\circ(O_2,g)$. Conhecendo as entalpias convencionais $H_{m,T}^\circ$ para os elementos H_2 e O_2, usamos o $\Delta_f H_T^\circ$ da $H_2O(l)$ (determinado conforme discussão anterior) para determinar a entalpia convencional $H_{m,T}^\circ$ da $H_2O(l)$. De maneira semelhante, podemos determinar entalpias convencionais de outros compostos.

5.5 DEPENDÊNCIA DOS CALORES DE REAÇÃO COM A TEMPERATURA

Suponha que determinamos ΔH° para uma reação à temperatura T_1 e desejamos ΔH° a T_2. Se derivarmos $\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$ [Eq. (5.3)] em relação a T obtemos $d\Delta H^\circ/dT = \sum_i \nu_i dH_{m,i}^\circ/dT$, uma que a derivada de um somatório é igual ao somatório das derivadas. (As derivadas não são derivadas parciais. Como P está fixado ao valor de estado-padrão de 1 bar, $H_{m,i}^\circ$ e ΔH° só dependem de T.) O uso de $(\partial H_{m,i}/\partial T)_P = C_{P,m,i}$ [Eq. (4.30)] dá

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i C_{P,m,i}^\circ \equiv \Delta C_P^\circ \tag{5.18}$$

onde $C_{P,m,i}^\circ$ é a capacidade calorífica molar da substância i em seu estado-padrão à temperatura de interesse, e onde definimos a **variação da capacidade calorífica padrão** ΔC_P° para a reação como sendo igual ao somatório em (5.18). Mais informalmente, se pr e re significam o número de mols estequiométricos dos produtos e dos reagentes, respectivamente, então

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \frac{d(H_{pr}^\circ - H_{re}^\circ)}{dT} = \frac{dH_{pr}^\circ}{dT} - \frac{dH_{re}^\circ}{dT} = C_{P,pr}^\circ - C_{P,re}^\circ = \Delta C_P^\circ$$

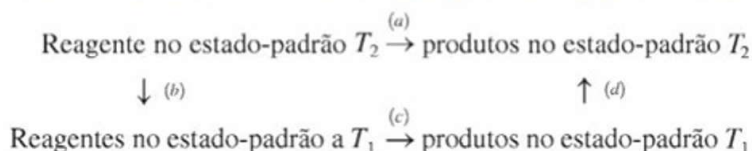
A Eq. (5.18) é fácil de lembrar, pois se assemelha a $(\partial H/\partial T)_P = C_P$.

A integração de (5.18) entre os limites T_1 e T_2 dá

$$\Delta H_{T_2}^\circ - \Delta H_{T_1}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^\circ \, dT \tag{5.19*}$$

que é a relação desejada (*lei de Kirchhoff*).

Uma maneira fácil de ver a validade de (5.19) é a partir do seguinte diagrama:

$$\begin{array}{ccc} \text{Reagente no estado-padrão } T_2 & \xrightarrow{(a)} & \text{produtos no estado-padrão } T_2 \\ \downarrow (b) & & \uparrow (d) \\ \text{Reagentes no estado-padrão a } T_1 & \xrightarrow{(c)} & \text{produtos no estado-padrão } T_1 \end{array}$$

Podemos ir dos reagentes para os produtos a T_2 por um caminho que consiste na etapa (a) ou por um caminho que consiste nas etapas $(b) + (c) + (d)$. Uma vez que a entalpia é uma função de estado, ΔH é independente do caminho e $\Delta H_a = \Delta H_b + \Delta H_c + \Delta H_d$. O uso de $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P \, dT$ [Eq. (2.79)] para determinar ΔH_d e ΔH_b, então, dá a Eq. (5.19).

Em um intervalo pequeno de temperatura, a dependência de ΔC_P° em relação à temperatura em (5.19) normalmente pode ser desprezada dando $\Delta H_{T_2}^\circ \approx \Delta H_{T_1}^\circ + \Delta C_{P,T_1}^\circ(T_2 - T_1)$. Esta equação é útil se temos dados de $C_{P,m}^\circ$ apenas a T_1, mas podemos errar seriamente se $T_2 - T_1$ não é pequeno.

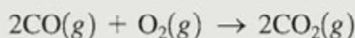
A capacidade calorífica molar $C_{P,m}^\circ$ no estado-padrão de uma substância depende apenas de T e é comumente expressa por uma série de potências da forma

$$C_{P,m}^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3 \tag{5.20}$$

onde os coeficientes a, b, c, e d são determinados pelo ajuste dos mínimos quadrados dos dados experimentais de $C_{P,m}^\circ$. Tais séries de potências são válidas apenas na faixa de temperatura dos dados utilizados para determinar os coeficientes. A dependência que C_P em relação a temperatura foi discutida na Seção 2.11 (veja Fig. 2.15).

EXEMPLO 5.5 Variação de $\Delta H°$ com a temperatura

Use os dados do Apêndice e a aproximação de que $\Delta C_P°$ é independente de T para estimar $\Delta H_{1200}°$ para a reação

$$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$$

A Eq. (5.19) dá

$$\Delta H_{1200}° - \Delta H_{298}° = \int_{298\ K}^{1200\ K} \Delta C_P°\, dT \tag{5.21}$$

Usando os dados de $\Delta_f H_{298}°$ e $\Delta C_P°$ existentes no Apêndice, temos

$$\Delta H_{298}°/(kJ/mol) = 2(-393{,}509) - 2(-110{,}525) - 0 = -565{,}968$$

$$\Delta C_{P,298}°/(J/mol\text{-}K) = 2(37{,}11) - 2(29{,}116) - 29{,}355 = -13{,}37$$

Com a aproximação $\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P°\, dT \approx \Delta C_{P,T_1}° \int_{T_1}^{T_2} dT$, a Eq. (5.21) fica

$$\Delta H_{1200}° = -565968\ J/mol + (-13{,}37\ J/mol\text{-}K)(1200\ K - 298{,}15\ K)$$
$$= -578{,}03\ kJ/mol$$

Exercício

Utilize os dados do Apêndice e despreze a dependência de $\Delta C_P°$ em relação a temperatura para estimar $\Delta H_{1000}°$ para $O_2(g) \rightarrow 2O(g)$. (*Resposta:* 508,50 kJ/mol.)

EXEMPLO 5.6 Variação de $\Delta H°$ com T

Cada um dos $\Delta C_{P,m}°$ dos gases O_2, CO e CO_2 na faixa de 298 a 1500 K pode ser representado pela Eq. (5.20) com estes coeficientes

	a/(J/mol-K)	b/(J/mol-K²)	c/(J/mol-K³)	d/(J/mol-K⁴)
$O_2(g)$	25,67	0,01330	$-3{,}764 \times 10^{-6}$	$-7{,}310 \times 10^{-11}$
$CO(g)$	28,74	−0,00179	$1{,}046 \times 10^{-5}$	$-4{,}288 \times 10^{-9}$
$CO_2(g)$	21,64	0,06358	$-4{,}057 \times 10^{-5}$	$9{,}700 \times 10^{-9}$

Empregue esses dados e os dados do Apêndice para determinar uma expressão de $\Delta H_T°$ para a reação $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$ na faixa de 298 K a 1500 K, e calcule $\Delta H_{1200}°$. A aproximação feita no Exemplo 5.5 se justifica?

Usamos a Eq. (5.21). Temos

$$\Delta C_P° = 2C_{P,m,CO_2}° - 2C_{P,m,CO}° - C_{P,m,O_2}°$$

A substituição das séries (5.20) para cada $C_{P,m}°$ dá

$$\Delta C_P° = \Delta a + T\,\Delta b + T^2\,\Delta c + T^3\,\Delta d$$

onde $\Delta a \equiv 2a_{CO_2} - 2a_{CO} - a_{O_2}$, com equações semelhantes para Δb, Δc e Δd. A substituição de $\Delta C_P°$ em (5.19) e a integração dá

$$\Delta H_{T_2}° - \Delta H_{T_1}° = \Delta a(T_2 - T_1) + \tfrac{1}{2}\,\Delta b(T_2^2 - T_1^2) + \tfrac{1}{3}\,\Delta c(T_2^3 - T_1^3) + \tfrac{1}{4}\,\Delta d(T_2^4 - T_1^4)$$

Substituindo os valores da tabela, temos

$$\Delta a/(J/mol\text{-}K) = 2(21{,}64) - 2(28{,}74) - 25{,}67 = -39{,}87$$

$$\Delta b/(J/mol\text{-}K^2) = 0{,}11744, \quad \Delta c/(J/\ mol\text{-}K^3) = -9{,}8296 \times 10^{-5},$$

$$\Delta d/(J/mol\text{-}K^4) = 2{,}8049 \times 10^{-8}$$

Com $T_1 = 298{,}15$ K. O Exemplo 5.5 dá $\Delta H^\circ_{T_1} = -565{,}968$ kJ/mol. Podemos, desse modo, usar a equação de $\Delta H^\circ_{T_2} - \Delta H^\circ_{T_1}$ para determinar $\Delta H^\circ_{T_2}$. A substituição dos valores numéricos dá a $T_2 = 1200$ K,

$$\Delta H^\circ_{1200}/(\text{J/mol}) = -565968 - 39{,}87(901{,}85) + \tfrac{1}{2}(0{,}11744)(1{,}3511 \times 10^6)$$

$$+ \tfrac{1}{3}(-9{,}8296 \times 10^{-5})(1{,}7015 \times 10^9)$$

$$+ \tfrac{1}{4}(2{,}8049 \times 10^{-8})(2{,}0657 \times 10^{12})$$

$$\Delta H^\circ_{1200} = -563{,}85 \text{ kJ/mol}$$

O valor – 578,03 kJ/mol encontrado no Exemplo 5.5 com a aproximação de se considerar ΔC°_P como constante está muito errado, como seria de se esperar, uma vez que o intervalo de temperatura de 298 a 1200 K é grande. A equação polinomial de ΔC°_P em função de T mostra que ΔC°_P/(J/mol-K) é – 13 a 298 K, – 7 a 400 K, e 8 a 1200 K, e está longe de ser constante.

Exercício

Para o O(g) na faixa de 298 a 1500 K, $C^\circ_{P,\text{m}}$ é dado pela equação polinomial (5.20) com $a = 23{,}34$ J/(mol K), $b = -0{,}006584$ J/(mol K^2), c = $5{,}902 \times 10^{-6}$ J/(mol K^3), e $d = -1{,}757 \times 10^{-9}$ J/(mol K^4). Determine ΔH°_{1000} para $O_2(g) \rightarrow 2O(g)$. O que é incomum a respeito do $C^\circ_{P,\text{m}}$ do O(g)? (*Resposta:* 505,23 kJ/mol. Diminui com o aumento de T nessa faixa.)

Observe que ΔH°_{1200} nesse exemplo não sofre grande mudança em relação ao valor de ΔH°_{298}. Geralmente, ΔH° e ΔS° para reações que não ocorrem em solução variam lentamente com T (contanto que nenhuma espécie sofra mudanças de fase no intervalo de temperatura). As entalpias e entropias de todos os reagentes e produtos aumentam com T (Seção 4.4), mas os aumentos dos produtos tendem a cancelar aqueles dos reagentes, fazendo ΔH° e ΔS° variar lentamente com T.

5.6 USO DE PLANILHA PARA OBTER UM AJUSTE POLINOMIAL

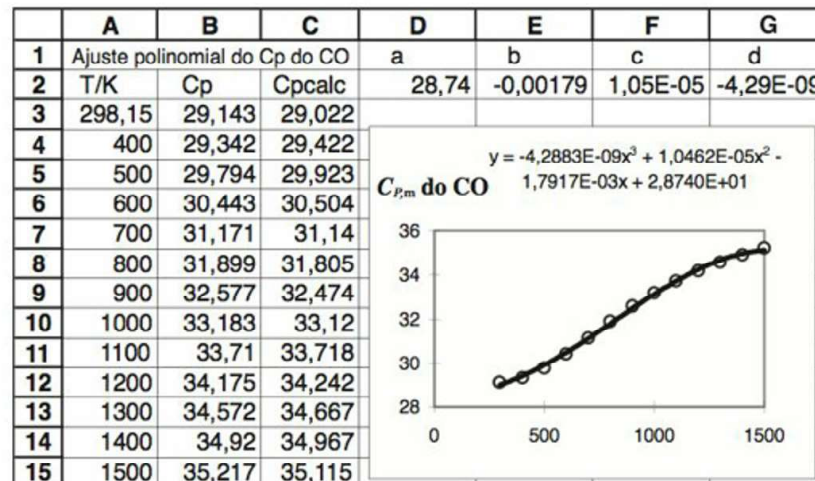
Frequentemente se deseja ajustar um dado conjunto de dados a um polinômio. Isso é feito facilmente com uma planilha como o Excel, Quattro Pro ou o programa gratuito Gnumeric (www.gnome.org/projects/gnumeric/), que emula a funcionalidade do Excel. Por exemplo, os valores de $C^\circ_{P,\text{m}}$/(J/mol-K) para o CO(g) a 298,15, 400, 500,..., 1500 K são 29,142; 29,342; 29,794; 30,443; 31,171; 31,899; 32,577; 33,183; 33,710; 34,175; 34,572; 34,920 e 35,217. Suponhamos que queremos determinar os coeficientes no polinômio cúbico (5.20) que melhor se ajustam a esses valores. As instruções seguintes são para planilha eletrônica Excel, que é parte do pacote Microsoft Office e encontra-se amplamente disponível em laboratórios de informática das faculdades. As instruções são para Excel 2003; as instruções para Excel 2007 encontram-se entre parênteses.

Entre com um título na célula A1. (Para entrar com alguma coisa em uma célula, **selecione** a célula clicando nela com o mouse, digite a entrada e pressione Enter.) Entre com o título T/K na célula A2 e o título Cp na célula B2. As temperaturas são registradas nas células A3 a A15 e os valores de $C^\circ_{P,\text{m}}$ nas células B3 a B15 (Fig. 5.7). Selecione todos os dados arrastando o mouse sobre as células A3 a B15. Clique sobre o ícone da planilha na barra de ferramentas ou escolha Gráfico no menu Inserir. Prossiga pelas várias opções, selecionando Dispersão (XY) como o tipo de gráfico e como subtipo de gráfico escolha aquele que mostre apenas os pontos dos dados. Escolha Séries em colunas, omita títulos e legendas, e coloque o gráfico como um objeto na planilha junto com os dados.

Depois que a curva aparecer, clique sobre um ponto correspondente a um dado no gráfico, destacando, daí, todos os pontos dos dados. No menu Gráfico, escolha Adicionar Linha

	A	B	C	D	E	F	G
1	Ajuste polinomial do Cp do CO			a	b	c	d
2	T/K	Cp	Cpcalc	28,74	-0,00179	1,05E-05	-4,29E-09
3	298,15	29,143	29,022				
4	400	29,342	29,422				
5	500	29,794	29,923				
6	600	30,443	30,504				
7	700	31,171	31,14				
8	800	31,899	31,805				
9	900	32,577	32,474				
10	1000	33,183	33,12				
11	1100	33,71	33,718				
12	1200	34,175	34,242				
13	1300	34,572	34,667				
14	1400	34,92	34,967				
15	1500	35,217	35,115				

Figura 5.7

Ajuste de um polinômio cúbico a $C^\circ_{P,m}$ do CO(*g*).

de Tendência. Na caixa de diálogo da Linha de Tendência, clique na figura polinomial e mude a Ordem do polinômio para 3. Clique na aba Opções da caixa de diálogo da Linha de Tendência e clique na caixa Mostrar equação no gráfico. Em seguida, clique em OK. Você verá a equação de ajuste cúbico apresentada no gráfico, com os coeficientes iguais aos valores dados no Exemplo 5.6. (Os coeficientes são escolhidos para minimizar o somatório dos quadrados dos desvios dos valores experimentais de $C^\circ_{P,m}$ em relação aos valores calculados com o polinômio.) Você pode ajustar o número de algarismos significativos visíveis nos coeficientes clicando duas vezes sobre a equação da Linha de Tendência no gráfico e clicando sobre a aba Número da caixa de formatação dos rótulos de dados; então, escolha a categoria Científico e altere o número de casas decimais.

(Para o Excel 2007, o gráfico é criado como segue. Após selecionar todos os dados, clique na aba Inserir, então em Dispersão; então, clique sobre o subtipo de gráfico que tem apenas pontos sem quaisquer linhas. Você verá o gráfico. Clique na aba Layout. Clique em Linha de Tendência; então, clique Mais opções da linha de tendência. Na caixa Formatar linha de tendência, clique no botão polinômio e altere a ordem para 3; clique em Mostrar equação no gráfico; clique em Fechar. Você verá a curva polinomial e sua equação. Para obter mais algarismos significativos nos coeficientes, clique com o lado direito do mouse na equação apresentada e clique em Formatar rótulo da linha de tendência. Na caixa de Formatar rótulo da linha de tendência, clique em Número à esquerda, clique sobre Científico e aumente o número de casas decimais; clique em Fechar.)

Para ver se os valores calculados a partir da equação polinomial se ajustam bem aos dados, entre com os identificadores a, b, c, d, nas células D1, E1, F1, G1; entre com os valores dos coeficientes nas células D2, E2, F2, G2; entre com o identificador Cpcalc na célula C2; e entre com a fórmula

```
=$D$2+$E$2*A3+$F$2*A3^2+$G$2*A3^3
```

na célula C3. O sinal de igual diz para a planilha Excel que esta é uma **fórmula**, significando que o que é mostrado na célula C3 será o resultado de um cálculo em vez do texto daquilo que foi digitado em C3. O * representa multiplicação e o ^ representa exponenciação. Os sinais de $ são explicados a seguir. Quando a fórmula é digitada em C3, o número 29,022 aparece em C3. Ele é o valor do polinômio (5.2) a 298,15K, o valor em A3. (Para ver a fórmula que fica por trás de um número em uma célula, podemos selecionar a célula e olhar na barra de fórmulas que fica abaixo da planilha.) Então, clique sobre a célula C3 para destacá-la e escolha Copiar no menu Editar. (No Excel 2007, clique sobre Copiar na aba Iniciar.) Então, clique na célula C4 e arraste o mouse de C4 até C15 para destacar essas células. Em seguida, escolha Colar no menu Editar. (No Excel 2007, clique sobre Colar na aba Iniciar, e, então, clique Colar no menu *drop-down*.) Isso colará a fórmula polinomial nessas células, mas com a célula de temperatura A3 na fórmula alterada para A4 na célula C4, para A5 na célula C5 etc. As células C3 a C15, então, conterão os valores de ajuste polinomial. (Para um procedimento alternativo, veja os Probls. 5.28 e 5.29.)

	C
1	
2	Cpcalc
3	=$D$2+$E$2*A3+$F$2*A3^2+$G$2*A3^3
4	=$D$2+$E$2*A4+$F$2*A4^2+$G$2*A4^3
5	=$D$2+$E$2*A5+$F$2*A5^2+$G$2*A5^3
6	=$D$2+$E$2*A6+$F$2*A6^2+$G$2*A6^3
7	=$D$2+$E$2*A7+$F$2*A7^2+$G$2*A7^3

Figura 5.8

Algumas das fórmulas na coluna C da planilha eletrônica da Fig. 5.7.

Os sinais de $ na fórmula evitam que D2, E2, F2 e G2 sejam alteradas quando a fórmula for copiada de C3 para C4 até C15. Um endereço de célula com sinais de $ é chamado de referência *absoluta*, ao passo que sem os sinais de $ é uma referência *relativa*. Quando uma fórmula é copiada de uma fileira para a fileira abaixo, os números das fileiras de todas as referências relativas são aumentados em 1, enquanto as referências absolutas não sofrem alteração. Quando a fórmula é copiada para a segunda fileira abaixo da fileira original, os números das fileiras de referências relativas são aumentados em 2; e assim por diante. A Fig. 5.8 mostra algumas das fórmulas na coluna C. [Para exibir todas as fórmulas em suas células, clique no retângulo branco no canto superior esquerdo da planilha para selecionar todas as células e, então, segure a tecla Control (a tecla Command no Macintosh), enquanto pressiona a tecla de acento grave. Pressionar essas teclas novamente restaura a exibição normal.]

O Excel é de fácil utilização e muito útil para resolver diversos problemas científicos. No entanto, testes da "confiabilidade do Excel [97] em três áreas: estimativa, geração de números aleatórios e distribuições estatísticas" concluíram: "Excel [97] foi considerado inadequado em todas as três áreas" e recomendou-se que o "Excel não seja utilizado para cálculos estatísticos" [B. D. McCullough e B. Wilson, *Comput. Statist. Data Anal.*, **31**, 27 (1999)]. O Excel 2003 corrigiu muitos erros de versões anteriores, mas não reparou todos eles, e um estudo concluiu que "o Excel 2003 é um aprimoramento de versões anteriores, mas não foi feito o suficiente para que seu uso para fins estatísticos possa ser recomendado" [B. D. McCullough e B. Wilson, *Comput. Statist. Data Anal.*, **49**, 1244 (2005)]. Uma página na Internet para discussão de erros no Excel 2003 e 2007 é www.daheiser.info/excel/frontpage.html. Esse site observa que "essencialmente não houve quaisquer alterações de funções e rotinas estatísticas da versão 2003 [do Excel] para a 2007 [do Excel]". McCullough elogiou a boa vontade dos desenvolvedores do Gnumeric para reparar erros em seu programa de planilha eletrônica (www.csdassn.org/software_reports/gnumeric.pdf).

5.7 ENTROPIAS CONVENCIONAIS E A TERCEIRA LEI

Entropias Convencionais

A segunda lei da termodinâmica nos diz como medir variações de entropia, mas não fornece entropias absolutas. Poderíamos tabular entropias de formação $\Delta_f S^\circ$, mas isso geralmente não é feito. Em vez disso, tabulam-se entropias convencionais (ou relativas) de substâncias. Para montar uma tabela de entropias convencionais no estado-padrão, (1) atribuímos um valor de entropia arbitrário a cada elemento em um estado de referência escolhido, e (2) determinamos ΔS para a transformação dos elementos em seus estados de referência para a substância desejada em seu estado-padrão.

A escolha do estado de referência para a entropia é o elemento puro em sua forma (sólida ou líquida) condensada estável a 1 bar no limite de $T \to 0$ K. Arbitrariamente fixamos a entropia molar S_m para cada *elemento* nesse estado igual a zero:

$$S^\circ_{m,0} = \lim_{T\to 0} S^\circ_{m,T} = 0 \quad \text{elemento na forma condensada estável} \qquad \textbf{(5.22)*}$$

O sinal de grau sobrescrito em (5.22) indica a pressão-padrão de 1 bar. O zero subscrito indica uma temperatura de zero absoluto. Conforme veremos, o zero absoluto é inacessível, então empregamos o limite em (5.22). O hélio permanece líquido à medida que T tende a zero na pressão de 1 bar. Todos os outros elementos são sólidos nesse limite. Como os elementos nunca são interconvertidos em reações químicas, ficamos livres para fazer a atribuição arbitrária (5.22) para cada elemento.

Para determinar o $S^{\circ}_{m,T}$ convencional para um elemento a qualquer T, usamos (5.22) e a equação a P constante $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} (C_P / T) dT$ [Eq. (3.28)], incluindo também o ΔS de quaisquer mudanças de fase que ocorrem entre o zero absoluto e T.

Como determinamos a entropia convencional de um *composto*? Vimos que valores de ΔU ou ΔH para reações são facilmente medidos como q_V ou q_P para as reações, e esses valores de ΔH, então, nos permitem montar uma tabela de entalpias convencionais (ou entalpias de formação) para compostos. No entanto, ΔS para uma reação química não é assim tão facilmente medido. Temos $\Delta S = q_{rev}/T$ a temperatura constante. Entretanto, uma reação química é um processo irreversível, e a medição do calor irreversível isotérmico de uma reação não dá o ΔS para a reação. Conforme veremos no Capítulo 13, pode-se realizar uma reação química reversivelmente em uma célula eletroquímica e utilizar medições em tais células para determinar valores de ΔS para reações. Infelizmente, o número de reações que podem ser realizadas em uma célula eletroquímica é limitado demais para nos possibilitar construir uma tabela completa de entropias convencionais de compostos e, assim, temos um problema.

A Terceira Lei da Termodinâmica

A solução de nosso problema é dada pela terceira lei da termodinâmica. Por volta de 1900, T. W. Richards mediu ΔG° como uma função da temperatura para diversas reações químicas realizadas reversivelmente em células eletroquímicas. Walther Nernst notou que os dados de Richards indicavam que a inclinação da curva de ΔG° em função de T para uma reação ia a zero à medida que T tendia para o zero absoluto. Portanto, em 1907 Nernst postulou que para qualquer transformação

$$\lim_{T \to 0} (\partial\, \Delta G / \partial T)_P = 0 \tag{5.23}$$

A partir de (4.51), temos $(\partial G/\partial T)_P = -S$; portanto $(\partial\, \Delta G/\partial T)P = \partial(G_2 - G_1)/\partial T = \partial G_2/\partial T - \partial G_1/\partial T = -S_2 + S_1 = -\Delta S$. Logo, (5.23) implica que

$$\lim_{T \to 0} \Delta S = 0 \tag{5.24}$$

Nernst acreditava que (5.24) era válida para qualquer processo. Todavia, trabalho experimental posterior feito por Simon e outros mostrou que (5.24) era válida apenas para transformações que envolvem substâncias em equilíbrio interno. Assim, (5.24) não é válida para uma transição envolvendo um líquido super-resfriado, que não está em equilíbrio interno. (Veja também Seção 21.9.)

Portanto, adotamos como o **enunciado de Nernst-Simon da terceira lei da termodinâmica**:

Para qualquer processo isotérmico que envolve apenas substâncias em equilíbrio interno, a variação de entropia tende a zero à medida que T tende a zero:

$$\lim_{T \to 0} \Delta S = 0 \qquad \textbf{(5.25)*}$$

O enunciado de Nernst-Simon muitas vezes é restrito a substâncias puras, mas, de fato, ele é válido para misturas. (Veja J. A. Beattie e I. Oppenheim, *Principles of Thermodynamics*, Elsevier, 1979, seções 11.18, 11.19 e 11.24.) A fórmula (3.33) da entropia de mistura de gás ideal dá um ΔS isotérmico de mistura diferente de zero que é independente de T e, assim, parece contradizer a terceira lei. O termo *gás ideal* conforme empregado até o momento neste livro significa um gás ideal *clássico*, que é um gás sem quaisquer interações intermoleculares e com as moléculas obedecendo à mecânica clássica. Para tais gases, $PV = nRT$ e a fórmula de mistura (3.33) são obedecidos. Na realidade, as moléculas obedecem à mecânica quântica, não à mecânica clássica. Contanto que T não esteja próximo do zero absoluto, é uma aproximação adequada utilizar a mecânica clássica para tratar de movimentos moleculares. Quando T está próximo do zero absoluto, tem-se de empregar a mecânica quântica. Observa-se que os gases ideais quânticos realmente obedecem à terceira lei.

Muito embora a terceira lei realmente se aplique a misturas, é difícil atingir a condição exigida de equilíbrio interno em misturas sólidas a T muito baixa; assim, para evitar erros, é mais seguro aplicar a terceira lei apenas a substâncias puras.

Determinação de Entropias Convencionais

Para ver como (5.25) é usada para determinar entropias convencionais de compostos, considere o processo

$$H_2(s) + \tfrac{1}{2}O_2(s) \rightarrow H_2O(s) \tag{5.26}$$

onde os elementos puros individuais a 1 bar e T são convertidos no composto H_2O a 1 bar e T. Para esse processo,

$$\Delta S = S^\circ_m(H_2O) - S^\circ_m(H_2) - \tfrac{1}{2}S^\circ_m(O_2) \tag{5.27}$$

Nossa escolha arbitrária da entropia de cada elemento como zero a 0 K e 1 bar [Eq. (5.22)] dá $\lim_{T\to 0} S^\circ_m(H_2) = 0$ e $\lim_{T\to 0} S^\circ_m(O_2) = 0$. A terceira lei, Eq. (5.25), dá para o processo (5.26): $\lim_{T\to 0} \Delta S = 0$. No limite $T \to 0$, a Eq. (5.27), desse modo, fica $\lim_{T\to 0} S^\circ_m(H_2O) = 0$, que escrevemos de maneira mais concisa como $S^\circ_{m,0}(H_2O) = 0$.

Exatamente o mesmo argumento aplica-se para qualquer composto. Portanto, $S^\circ_{m,0} = 0$ para qualquer elemento ou composto em equilíbrio interno. A terceira lei (5.25) mostra que uma variação isotérmica na pressão de uma substância em equilíbrio interno no limite de zero absoluto tem $\Delta S = 0$. Assim, podemos eliminar o sinal de grau sobrescrito (que indica $P = 1$ bar). Também, $S^\circ_{m,0} = 0$, então $S_0 = 0$ para qualquer quantidade da substância. Nossa conclusão é de que a entropia convencional de qualquer elemento ou composto em equilíbrio interno é zero no limite $T \to 0$:

$$S_0 = 0 \qquad \text{elemento ou composto em equilíbrio interno} \tag{5.28*}$$

Agora que temos as entropias convencionais no estado-padrão das substâncias a $T = 0$, suas entropias convencionais no estado-padrão a qualquer outra T são facilmente determinadas utilizando-se a equação a P constante $S_{T_2} - S_0 = S_{T_2} = \int_{T_0}^{T_2} (C_P/T)dT$ [Eq. (3.28)], com inclusão também do ΔS de quaisquer mudanças de fase entre zero absoluto e T_2. Por exemplo, para obter S°_{m,T_2}, para uma substância que é um líquido a T_2 e 1 bar, somamos as variações de entropia para (*a*) aquecer o sólido de 0 K até o ponto de fusão T_{fus}, (*b*) fundir o sólido a T_{fus} [Eq. (3.25)], e (*c*) aquecer o líquido de T_{fus} até T_2:

$$S^\circ_{m,T_2} = \int_0^{T_{fus}} \frac{C^\circ_{P,m}(s)}{T}\,dT + \frac{\Delta_{fus}H^\circ_m}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_2} \frac{C^\circ_{P,m}(l)}{T}\,dT \tag{5.29}$$

onde $\Delta_{fus}H_m$ é a variação de entalpia molar na fusão e $C_{P,m}(s)$ e $C_{P,m}(l)$ são as capacidades caloríficas molares das formas sólida e líquida da substância. Uma vez que a pressão-padrão é 1 bar, cada termo em (5.29) é para uma pressão de 1 bar. Propriedades termodinâmicas de sólidos e líquidos mudam muito lentamente com a pressão (Seção 4.4) e a diferença entre as propriedades de sólidos e líquidos a 1 bar e 1 atm é não é experimentalmente detectável, então, não importa se P é 1 bar ou 1 atm em (5.29). A 1 atm, T_{fus} é o ponto de fusão normal do sólido (Seção 7.2).

Frequentemente um sólido passa por uma ou mais transições de fase de uma forma cristalina para outra antes de atingir o ponto de fusão. Por exemplo, a forma estável do enxofre a baixa temperatura é o enxofre ortorrômbico; a 95°C, o enxofre ortorrômbico sólido é transformado em enxofre monoclínico sólido (cujo ponto de fusão é 119°C); veja Fig. 7.9*a*. A contribuição da entropia de cada transição de fase sólido-sólido deve ser incluída em (5.29) como um termo adicional $\Delta_{trs}H_m/T_{trs}$, onde $\Delta_{trs}H_m$ é a variação de entalpia molar da transição de fase à temperatura T_{trs}.

Para uma substância que é um gás a 1 bar e T_2, incluímos o ΔS_m de vaporização no ponto de ebulição T_b e o ΔS_m de aquecimento do gás de T_b até T_2.

Além disso, como o estado-padrão é o gás ideal a 1 bar $\equiv P^\circ$, incluímos a pequena correção da diferença entre entropias de gás ideal e gás real. A grandeza $S_{id}(T, P^\circ) - S_{re}(T, P^\circ)$ é calculada a partir do processo isotérmico hipotético de três etapas (5.13). Para a etapa (*a*) de (5.13), usamos $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ [Eq. (4.50)] para escrever $\Delta S_a = -\int_{P^\circ}^{0} (\partial V/\partial T)_P\,dP = \int_0^{P^\circ} (\partial V/\partial T)_P\,dP$. Para a etapa (*b*) de (5.13), empregamos um resultado da mecânica estatística que mostra que a entropia de um gás real e a

entropia do gás ideal correspondente (sem interações intermoleculares) ficam iguais no limite de massa específica zero (veja Probl. 21.93). Portanto, $\Delta S_b = 0$. Para a etapa (*c*), o uso de $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ [Eq. (4.50)] e $PV = nRT$ dá $\Delta S_c = -\int_0^{P^\circ} (nR/P)dP$. O ΔS que desejamos é a soma de $\Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c$; por mol de gás, temos

$$S_{\text{m,id}}(T, P^\circ) - S_{\text{m,re}}(T, P^\circ) = \int_0^{P^\circ} \left[\left(\frac{\partial V_{\text{m}}}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right] dP \qquad (5.30)$$

onde a integral é avaliada a T constante. O conhecimento do comportamento de P-V-T do gás real permite calcular a contribuição (5.30) para S°_{m}, a entropia molar convencional no estado-padrão do gás. (Veja Seção 8.8.) Alguns valores de $S_{\text{m,id}} - S_{\text{m,re}}$ em J/(mol K) a 25°C e 1 bar são 0,15 para o $C_2H_6(g)$ e 0,67 para o n-$C_4H_{10}(g)$.

A primeira integral em (5.29) apresenta o problema de que $T = 0$ é inacessível (Seção 5.11). Além disso, é impraticável medir $C^\circ_{P,\text{m}}(s)$ abaixo de alguns graus Kelvin. A teoria mecânico-estatística de Debye para sólidos (Seção 23.12) e dados experimentais mostram que os calores específicos de sólidos não metálicos a temperaturas muito baixas obedecem a

$$C^\circ_{P,\text{m}} \approx C^\circ_{V,\text{m}} = aT^3 \qquad T \text{ muito baixa} \qquad (5.31)$$

onde a é uma constante característica da substância. A temperaturas muito baixas às quais (5.31) se aplica, a diferença $TV\alpha^2/\kappa$ entre C_P e C_V [Eq. (4.53)] é insignificante, porque T e α se anulam (veja Probl. 5.58) no limite do zero absoluto. Para metais, um tratamento da mecânica estatística (*Kestin e Dorfman*, Seção 9.5.2) e dados experimentais mostram que, a temperaturas muito baixas

$$C^\circ_{P,\text{m}} \approx C^\circ_{V,\text{m}} = aT^3 + bT \qquad \text{metal a } T \text{ muito baixa} \qquad (5.32)$$

onde a e b são constantes. (O termo bT surge dos elétrons de condução.) Utilizam-se valores medidos de $C^\circ_{P,\text{m}}$ a temperaturas muito baixas para determinar a(s) constante(s) em (5.31) ou (5.32). Então, utiliza-se (5.31) ou (5.32) para extrapolar $C^\circ_{P,\text{m}}$ para $T = 0$ K. Observe que C_P se anula à medida que T tende a zero.

Por exemplo, seja $C^\circ_{P,\text{m}}(T_{\text{baixa}})$ o valor observado de $C^\circ_{P,\text{m}}$ de um não condutor à mais baixa temperatura para a qual $C^\circ_{P,\text{m}}$ é convenientemente mensurável (tipicamente em torno de 10 K). Contanto que T_{baixa} seja baixa o suficiente para (5.31) se aplicar, temos

$$aT^3_{\text{baixa}} = C^\circ_{P,\text{m}}(T_{\text{baixa}}) \qquad (5.33)$$

Escrevemos a primeira integral em (5.29) da seguinte forma

$$\int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C^\circ_{P,\text{m}}}{T} dT = \int_0^{T_{\text{baixa}}} \frac{C^\circ_{P,\text{m}}}{T} dT + \int_{T_{\text{baixa}}}^{T_{\text{fus}}} \frac{C^\circ_{P,\text{m}}}{T} dT \qquad (5.34)$$

A primeira integral à direita de (5.34) é avaliada pelo uso de (5.31) e (5.33):

$$\int_0^{T_{\text{baixa}}} \frac{C^\circ_{P,\text{m}}}{T} dT = \int_0^{T_{\text{baixa}}} \frac{aT^3}{T} dT = \frac{aT^3}{3}\bigg|_0^{T_{\text{baixa}}} = \frac{aT^3_{\text{baixa}}}{3} = \frac{C^\circ_{P,\text{m}}(T_{\text{baixa}})}{3} \qquad (5.35)$$

Para avaliar a segunda integral do lado direito de (5.34) e a integral oriunda de T_{fus} a T_2 em (5.29), podemos ajustar polinômios como (5.20) aos dados medidos de $C^\circ_{P,\text{m}}(T)$ e, em seguida, integrar as expressões resultantes para $C^\circ_{P,\text{m}}/T$. Alternativamente, podemos fazer uso de integração gráfica. Traçamos a curva dos valores medidos de $C^\circ_{P,\text{m}}(T)/T$ em função de T entre os limites de temperatura relevantes, traçamos uma curva suave unindo os pontos, e medimos a área sob a curva para calcular a integral. De maneira equivalente, uma vez que $(C_P/T)\, dT = C_P\, d \ln T$, podemos representar graficamente C_P em função do $\ln T$ e medir a área sob a curva.

EXEMPLO 5.7 Cálculo de $S^\circ_{\text{m},298}$

Para o SO_2, os pontos de fusão e ebulição normais são 197,6 K e 263,1 K. Os calores de fusão e vaporização são 1769 e 5960 cal/mol, respectivamente, nos pontos de fusão

e ebulição normais. A $C_{P,m}$ a 1 atm aparece no gráfico da Fig. 5.9 em função do ln T de 15 K a 298 K; a 15,0 K, $C_{P,m}$ = 0,83 cal/(mol K). [Os dados são extraídos principalmente de W. F. Giauque e C. C. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1389 (1938).] O uso da Eq. (5.30) dá $S_{m,id} - S_{m,re}$ = 0,07 cal/(mol K) a 298 K e 1 atm (Probl. 8.25). Calcule $S^\circ_{m,298}$ do $SO_2(g)$.

Considerando que os dados são para 1 atm, vamos efetuar as integrações a 1 atm de pressão e incluir ao final o ΔS para alterar a pressão do gás de 1 atm para 1 bar.

Da Eq. (5.35), a integração de $(C_P/T)\,dT = C_P\,d\ln T$ de 0 a 15 K contribui com [0,83 cal/(mol K)]/3 = 0,28 cal/(mol K).

A integral de $C_P\,d\ln T$ a partir de 15 K até o ponto de fusão 197,6 K é igual à área sob a linha intitulada "Sólido" da Fig. 5.9. Essa área é aproximadamente um triângulo retângulo cuja altura é 16 cal/(mol K) e cuja base é ln 197,6 – ln 15,0 = 5,286 – 2,708 = 2,58. A área desse triângulo é $\frac{1}{2}$(2,58) [16 cal/mol K)] = $20,_6$ cal/(mol K). [Uma avaliação exata dá 20,12 cal/(mol K); veja Probl. 5.33.]

O $\Delta_{fus}S_m$ é igual a $\Delta_{fus}H_m/T_{fus}$ = (1769 cal/mol)/(197,6 K) = 8,95 cal/(mol K).

A integral de $C_P\,d\ln T$ do líquido a partir do ponto de fusão 197,6 K até o ponto de ebulição 263,1 K é igual à área sob a linha "Líquido". Essa área é aproximadamente um retângulo de altura 21 cal/(mol K) e base ln 263,1 – ln 197,6 = 0,286. A área do retângulo é [21 cal/(mol K)] (0,286) = 6,0 cal/(mol K). [A avaliação exata dá 5,96 cal/(mol K); Probl. 5.33.]

O ΔS_m de vaporização é (5960 cal/mol)/(263,1 K) = 22,65 cal/(mol K).

A partir da Fig. 5.9, a integral de $C_P\,d\ln T$ para o gás, de 263,1 a 298,15 K, é o produto de 10 cal/(mol K) e ln 298,15 – ln 263,1 = 0,125. Essa integral é igual a $1,2_5$ cal/(mol K). [A avaliação exata dá 1,22 cal/(mol K).]

Até agora fomos do sólido a 0 K e 1 atm até o gás real a 298,15 K e 1 atm. Em seguida somamos ao valor dado $S_{m,id} - S_{m,re}$ = 0,07 cal/(mol K) para chegar ao gás ideal a 298,15 K e 1 atm. A etapa final é incluir ΔS_m para variar o gás ideal de 1 atm para 1 bar a 298,15 K. Para um processo isotérmico em um gás ideal, a Eq. (3.30) e a lei de Boyle dão $\Delta S_m = R\ln(V_2/V_1) = R\ln(P_1/P_2)$. O ΔS_m para ir de 1 atm para 1 bar (≈750 torr) é, então, R ln (760/750) = 0,03 cal/(mol K).

Somando tudo, obtemos

$$S^\circ_{m,298} \approx (0{,}28 + 20{,}_6 + 8{,}95 + 6{,}0 + 22{,}65 + 1{,}2_5 + 0{,}07 + 0{,}03)\,\text{cal/(mol K)}$$

$$S^\circ_{m,298} \approx 59_8\ \text{cal/(mol K)}$$

[O valor exato dá $S^\circ_{m,298}$ = 59,28 cal/(mol K) = 248,0 J/(mol K).]

Exercício

Use a Fig. 5.9 para calcular $S^\circ_{m,148} - S^\circ_{m,55}$ para o $SO_2(s)$. (*Resposta:* 11 cal mol^{-1} K^{-1}.)

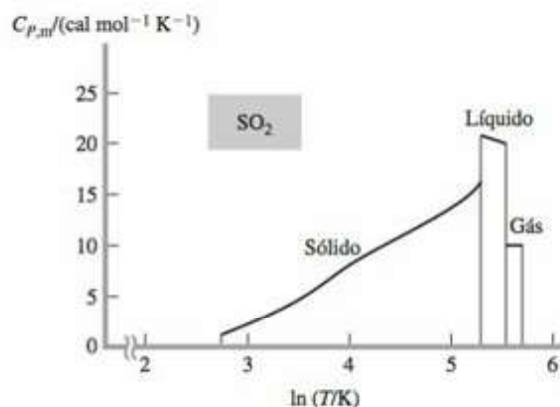



Figura 5.9

Integração de $C_{P,m}\,d\ln T$ para o SO_2 a 1 atm.

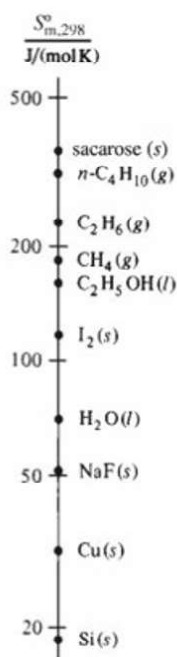



Figura 5.10

Valores de $S^\circ_{m,298}$. A escala é logarítmica.

A Fig. 5.10 é um gráfico de alguns valores de $S^\circ_{m,298}$. No Apêndice estão tabulados $S^\circ_{m,298}$ para várias substâncias. O diamante tem o mais baixo $S^\circ_{m,298}$ de qualquer substância. Os valores de $S^\circ_{m,298}$ do Apêndice mostram que (*a*) as entropias molares dos gases tendem a ser superiores às dos líquidos; (*b*) as entropias molares dos líquidos tendem a ser superiores às dos sólidos; (*c*) as entropias molares tendem a aumentar com o aumento do número de átomos de uma molécula.

Entropias convencionais são chamadas entropias absolutas. No entanto, tal nome é impróprio, uma vez que essas entropias não são entropias absolutas, mas relativas (convencionais). Como uma consideração completa dessa questão requer a mecânica estatística, vamos adiar sua discussão até a Seção 21.9.

Como $C_{P,m} = (\partial H_m/\partial T)_P$, a integração de $C^\circ_{P,m}$ de 0 K até T com a soma de ΔH°_m para todas as transições de fase que ocorrem entre 0 e T dá $H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,0}$, onde $H^\circ_{m,T}$ e $H^\circ_{m,0}$ são as entalpias molares no estado-padrão da substância a T e do sólido correspondente a 0 K. Para sólidos e líquidos, $H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,0}$ é essencialmente o mesmo que $U^\circ_{m,T} - U^\circ_{m,0}$. A Fig. 5.11 é um gráfico para o SO_2 de $H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,0}$ em função de T e de $S^\circ_{m,T}$ em função de T. Tanto H_m quando S_m aumentam à medida que T aumenta. Observe os grandes aumentos de S e H que ocorrem na fusão e na vaporização.

Entropia-Padrão de Reação

Para uma reação com coeficientes estequiométricos ν_i, a **variação da entropia-padrão** é

$$\Delta S^\circ_T = \sum_i \nu_i S^\circ_{m,T,i} \tag{5.36}$$

que é semelhante a $\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i H^\circ_{m,i}$ [Eq. (5.3)]. Usando (5.36), podemos calcular ΔS°_{298} a partir das entropias convencionais tabuladas $S^\circ_{m,298}$.

Derivando (5.36) em relação a T e o uso de $(\partial S_i/\partial T)_P = C_{P,i}/T$ [Eq. (4.49)], seguido de integração, dão (Probl. 5.38)

$$\Delta S^\circ_{T_2} - \Delta S^\circ_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C^\circ_P}{T}\, dT \tag{5.37}$$

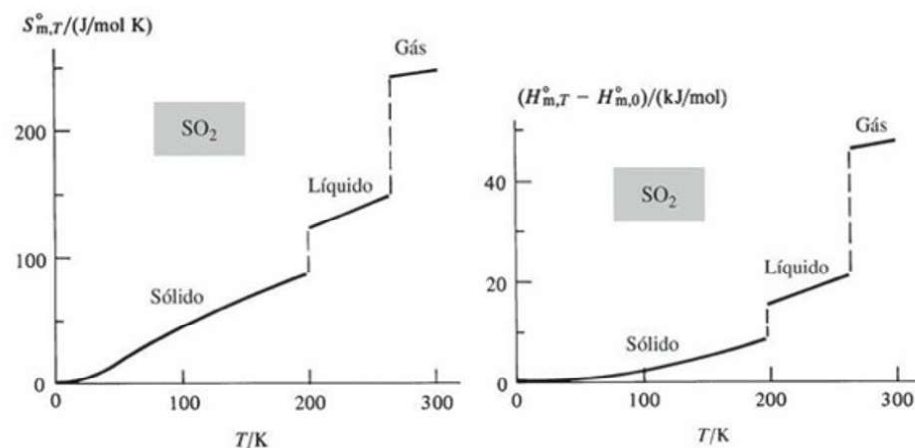
que possibilita o cálculo de ΔS° a qualquer T a partir de ΔS°_{298}. Observe que (5.37) e (5.19) só se aplicam se nenhuma espécie sofrer uma mudança de fase no intervalo de temperatura.

EXEMPLO 5.8 ΔS° para uma reação

Utilize os dados do Apêndice para determinar ΔS°_{298} para a reação $4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(l)$.

A substituição dos valores de $S^\circ_{m,298}$ do Apêndice em (5.36) dá

Figura 5.11

$S^\circ_{m,T}$ e $H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,0}$ em função de T para o SO_2, onde $H^\circ_{m,0}$ é para o SO_2 sólido.

$$\Delta S^\circ_{298}/[\mathrm{J/(mol\ K)}] = 2(191{,}61) + 6(69{,}91) - 4(192{,}45) - 3(205{,}138)$$
$$= -582{,}53$$

Os gases tendem a ter entropias maiores que os líquidos, e o valor muito negativo do ΔS° para essa reação resulta da diminuição de 5 mols de gases na reação.

Exercício

Determine ΔS°_{298} para $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$. (*Resposta*: – 173,01 J mol^{-1} K^{-1}.)

5.8 ENERGIA DE GIBBS PADRÃO DE REAÇÃO

A **(variação da) energia de Gibbs padrão** ΔG°_T de uma reação química é a variação de G para converter os números de mols estequiométricos dos reagentes puros separados, cada um em seu estado-padrão na temperatura T, nos produtos puros separados em seus estados-padrão a T. Semelhante a $\Delta H^\circ_T = \sum_i \nu_i H^\circ_{\mathrm{m},T,i}$ [Eq. 5.3)], temos

$$\Delta G^\circ_T = \sum_i \nu_i G^\circ_{\mathrm{m},T,i} \tag{5.38}$$

Se a reação é de formação de uma substância a partir de seus elementos nas suas formas de referência, então ΔG°_T é a **energia de Gibbs padrão de formação** $\Delta_f G^\circ_T$ da substância. Para um elemento em sua forma de referência a T, $\Delta_f G^\circ_T$ é zero, pois a formação de um elemento a partir de si mesmo não é variação alguma. Lembre-se da Seção 4.5 que ΔG é fisicamente significativo apenas para processos com $\Delta T = 0$. O mesmo raciocínio que deu $\Delta H^\circ_T = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_{T,i}$[Eq. (5.6)] mostra que

$$\Delta G^\circ_T = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ_{T,i} \tag{5.39*}$$

Como obtemos valores de $\Delta_f G^\circ$? A partir de $G \equiv H - TS$, temos $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ para um processo isotérmico. Se o processo é a reação de formação para a substância i, então

$$\Delta_f G^\circ_{T,i} = \Delta_f H^\circ_{T,i} - T\,\Delta_f S^\circ_{T,i} \tag{5.40}$$

A entropia-padrão de formação $\Delta_f S^\circ_{T,i}$ é calculada a partir de valores de entropia $S^\circ_{\mathrm{m},T}$ tabulados para a substância i e seus elementos. Sabendo $\Delta_f H^\circ_{T,i}$ e $\Delta_f S^\circ_{T,i}$, podemos calcular e, então, tabular $\Delta_f G^\circ_{T,i}$.

EXEMPLO 5.9 Cálculo de $\Delta_f G^\circ_{298}$

Utilize os dados do Apêndice de $\Delta_f H^\circ_{298}$ e de $S^\circ_{\mathrm{m},298}$ para calcular $\Delta_f G^\circ_{298}$ para a $H_2O(l)$ e compare com o valor existente no Apêndice.

A reação de formação é $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$, então

$$\Delta_f S^\circ_{298,H_2O(l)} = S^\circ_{\mathrm{m},298,H_2O(l)} - S^\circ_{\mathrm{m},298,H_2(g)} - \tfrac{1}{2}S^\circ_{\mathrm{m},298,O_2(g)}$$
$$\Delta_f S^\circ_{298} = [69{,}91 - 130{,}684 - \tfrac{1}{2}(205{,}138)]\ \mathrm{J/(mol\ K)} = -163{,}34_3\ \mathrm{J/(mol\ K)}$$

O $\Delta_f H^\circ_{298}$ é – 285,830 kJ/mol, e (5.40) dá

$$\Delta_f G^\circ_{298} = -285{,}830\ \mathrm{kJ/\ mol} - (298{,}15\ \mathrm{K})(-0{,}16334_3\ \mathrm{kJ/mol\text{-}K})$$
$$= -237{,}129\ \mathrm{kJ/\ mol}$$

que está de acordo com o valor listado no Apêndice.

Exercício

Use os dados de $\Delta_f H^\circ$ e S°_{m} presentes no Apêndice para calcular $\Delta_f G^\circ_{298}$ para $MgO(s)$ e compare com o valor listado. (*Resposta:* – 569,41 kJ/mol.)

A Fig. 5.12 é um gráfico de alguns valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$ e o Apêndice lista $\Delta_f G^\circ_{298}$ para várias substâncias. A partir dos valores de $\Delta_f G^\circ_T$, podemos determinar ΔG°_T para uma reação utilizando (5.39).

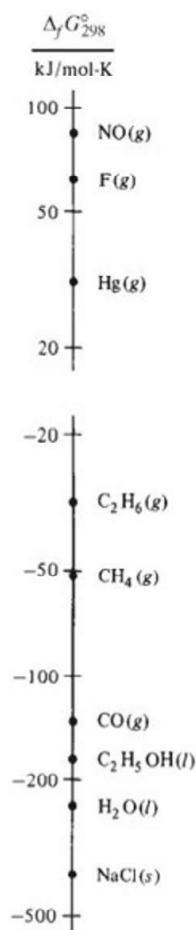



Figura 5.12

Valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$. A escala é logarítmica.

EXEMPLO 5.10 ΔG° para uma reação

Determine ΔG°_{298} para $4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(l)$ a partir dos dados do Apêndice.

A substituição dos valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$ do Apêndice em (5.39) dá ΔG°_{298} como

$$[2(0) + 6(-237{,}129) - 3(0) - 4(-16{,}45)]\ \text{kJ/mol} = -1356{,}97\text{kJ/mol}$$

Exercício

Use os dados do Apêndice para determinar ΔG°_{298} para $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$. (*Resposta:* – 2108,22 kJ/mol.)

Suponha que desejamos ΔG° para uma reação a uma temperatura diferente de 298,15 K. Anteriormente demonstramos como determinar ΔS° e ΔH° a temperaturas diferentes de 298,15 K. A utilização de $\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\,\Delta S^\circ_T$, então, dá ΔG° a qualquer temperatura T.

Já discutimos o cálculo de propriedades termodinâmicas a partir de dados calorimétricos. Veremos no Capítulo 21 que a mecânica estatística permite calcular propriedades termodinâmicas de um gás ideal a partir de dados moleculares (estrutura molecular, frequências vibracionais etc.).

Uma alternativa à tabulação de valores de $\Delta_f G^\circ$ é tabular energias de Gibbs convencionais no estado-padrão $G^\circ_{m,T}$, definidas por $G^\circ_{m,T} \equiv H^\circ_{m,T} - T\,S^\circ_{m,T}$, onde $H^\circ_{m,T}$ e $S^\circ_{m,T}$ são valores convencionais de entalpia e entropia (Seções 5.4 e 5.7). Para um elemento em sua forma de referência, o $H^\circ_{m,298}$ é zero [Eq. (5.17)], mas $S^\circ_{m,298}$ não é zero ($S^\circ_{m,0}$é zero). Portanto, o $G^\circ_{m,298}$ convencional de um elemento não é zero.

5.9 TABELAS TERMODINÂMICAS

As tabulações de dados termodinâmicos listam de modo mais comum $\Delta_f H^\circ_{298}$, $S^\circ_{m,298}$, $\Delta_f G^\circ_{298}$ e $C^\circ_{P,m,298}$. Tabelas mais antigas geralmente utilizam a caloria termoquímica (= 4,184 J) como unidade de energia. (Alguns físicos e engenheiros usam a caloria da tabela de vapor internacional, definida como 4,1868 J.) Tabelas mais recentes utilizam o joule.

Antes de 1982, a pressão P° no estado-padrão recomendada era 1 atm, e valores em tabelas mais antigas são para $P^\circ = 1$ atm. Em 1982, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) alterou a pressão do estado-padrão para 1 bar, pois 1 bar (= 10^5 Pa) é mais compatível com as unidades do SI do que 1 atm. A maioria das tabelas mais novas usa $P^\circ = 1$ bar. As propriedades termodinâmicas dos sólidos e líquidos variam muito lentamente com a pressão (Seção 4.4), e a mudança de 1 atm (760 torr) para 1 bar (750,062 torr) tem um efeito insignificante nas propriedades termodinâmicas tabuladas de sólidos e líquidos. Para um gás, o estado-padrão é um gás ideal. Para um gás ideal, H_m e $C_{P,m}$ dependem exclusivamente de T e são independentes da pressão. Logo, $\Delta_f H^\circ$ e $C^\circ_{P,m}$ dos gases não são afetados pela mudança para 1 bar. O efeito de uma variação isotérmica de pressão na entropia de um gás ideal é dado por (3.30) e pela lei de Boyle como $S_2 - S_1 = nR \ln (P_1/P_2)$, assim

$$S_{m,T,1\,\text{bar}} - S_{m,T,1\,\text{atm}} = (8{,}314\ \text{J/mol-K}) \ln (760/750{,}062) = 0{,}1094\ \text{J/(mol K)} \quad (5.41)$$

A mudança de 1 atm para 1 bar adiciona 0,109 J/(mol K) ao S°_m de um gás. Essa mudança é pequena, mas não desprezível. Como S°_m é alterado, também ocorre alteração de $\Delta_f G^\circ$ se qualquer espécie na reação de formação é um gás (veja Probl. 5.49). Para uma discussão completa dos efeitos da mudança de 1 atm para 1 bar, veja R. D. Freeman, *J. Chem. Educ.*, **62**, 681 (1985).

Os valores tabulados de $\Delta_f G_T^\circ$ e $\Delta_f H_T^\circ$ dependem das formas de referência escolhidas para os elementos à temperatura T. Há uma grande exceção à regra de que a forma de referência é a forma mais estável a T e 1 bar. Para elementos que são gases a 25ºC e 1 bar, a maioria das tabelas termodinâmicas escolhe a forma de referência como um gás para todas as temperaturas abaixo de 25ºC, mesmo que a forma estável possa ser o elemento líquido ou sólido. Ao misturar dados de $\Delta_f G^\circ$ e $\Delta_f H^\circ$ de duas tabelas, deve-se ter certeza de que as mesmas formas de referência sejam empregadas em ambas as tabelas. Caso contrário, pode resultar em erro.

ΔH°, ΔS° e ΔG° em outras temperaturas que não 25ºC podem ser calculados das tabelas de $\Delta_f H^\circ$, S_m° e $\Delta_f G^\circ$ em várias temperaturas. Em vez de tabular $\Delta_f H^c$ e $\Delta_f G^\circ$ em função de T, algumas tabelas listam $H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ$ (ou $H_{m,T}^\circ - H_{m,0}^\circ$) em função de T e $(G_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)/T$ [ou $(G_{m,T}^\circ - H_{m,0}^\circ)/T$] em função de T. Para determinar ΔH_T° e ΔG_T° a partir de tais tabelas, utilizamos

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \sum_i \nu_i (H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_i \tag{5.42}$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + T \sum_i \nu_i [(G_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)/T]_i \tag{5.43}$$

A Eq. (5.42) segue de $\sum_i \nu_i (H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_i = \sum_i \nu_i H_{m,T,i}^\circ - \sum_i \nu_i H_{m,298,i}^\circ = \Delta H_T^\circ - \Delta H_{298}^\circ$. Prova-se a Eq. (5.43) de maneira semelhante.

EXEMPLO 5.11 ΔG_T°

A $T = 1000$ K, alguns valores de $-(G_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)/T$ (observe o sinal de menos) em J/(mol K) são 220,877 para o $O_2(g)$; 212,844 para o $CO(g)$; e 235,919 para o $CO_2(g)$. Determine ΔG_{1000}° para $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$.

Utilizando os dados de $\Delta_f H_{298}^\circ$ do Apêndice, determinamos $\Delta H_{298}^\circ = -565{,}968$ kJ/mol (como no Exemplo 5.5 da Seção 5.5). A substituição em (5.43) dá

$$\begin{aligned}\Delta G_{1000}^\circ &= -565{,}968 \text{ kJ/mol} + (1000 \text{ K})\,[2(-235{,}919) - 2(-212{,}844) \\ &\qquad - (-220{,}877)]10^{-3} \text{ kJ/(mol K)} \\ &= -391{,}241 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Exercício

Para o C(grafita), $H_{m,1000}^\circ - H_{m,298}^\circ = 11{,}795$ kJ/mol e $S_{m,1000}^\circ = 24{,}457$ J/(mol K). Com esses dados e os dados do exemplo, determine ΔG_{1000}° para C(grafita) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$. (*Resposta:* – 395,89 kJ/mol.)

A grandeza $H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ$ é determinada integrando-se os dados de $C_{P,m}^\circ$ de 25ºC até T, uma vez que $(\partial H/\partial T)_P = C_P$. Temos

$$\begin{aligned}(G_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)/T &= (H_{m,T}^\circ - TS_{m,T}^\circ)/T - H_{m,298}^\circ/T \\ &= (H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)/T - S_{m,T}^\circ\end{aligned}$$

então, $(G_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)/T$ é determinado a partir de dados de $H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ$ e $S_{m,T}^\circ$.

A razão para dividir $G_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ$ por T é para fazer a função variar lentamente com T, o que possibilita interpolação exata na tabela. Tabular $H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ$ e $(G_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)/T$ é conveniente porque essas grandezas podem ser determinadas a partir das propriedades de apenas uma substância (ao contrário de $\Delta_f H^\circ$ e $\Delta_f G^\circ$, que também dependem das propriedades dos elementos), e essas grandezas são conhecidas com mais exatidão do que $\Delta_f H^\circ$ e $\Delta_f G^\circ$. Além disso, essas grandezas para gases ideais podem ser calculadas exatamente utilizando-se a mecânica estatística (Capítulo 21), se a estrutura molecular e as frequência vibracionais são conhecidas.

Se temos dados termodinâmicos apenas a 25°C para as espécies envolvidas na reação, precisamos de expressões para $C^\circ_{P,m}$ das espécies para determinar ΔH°, ΔS° e ΔG° em outras temperaturas. Os polinômios de $C^\circ_{P,m}$ [Eq. (5.20)] são dados em O. Knacke *et al.*, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2.ed., Springer-Verlag, 1991, para 900 substâncias inorgânicas; em *Lide* e *Kehiaian* para 216 substâncias e em *Prausnitz, Poling,* e *O'Connell* para 618 gases. Tais polinômios são gerados facilmente a partir de dados de $C^\circ_{P,m}$ em função de T usando uma planilha eletrônica (Seção 5.6).

Uma tabulação amplamente empregada de dados termodinâmicos para compostos inorgânicos, compostos orgânicos de um e dois carbonos, e espécies (inclusive íons) em solução aquosa é D. D. Wagman *et al.*, *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties*, 1982, publicada pela Sociedade Americana de Química e Instituto Americano de Física para o Gabinete Nacional de Normas (vol. 11, supl. 2, de *J. Phys. Chem. Ref. Data*). Essas tabelas listam $\Delta_f H^\circ_{298}$, $\Delta_f G^\circ_{298}$, $S^\circ_{m,298}$ e $C^\circ_{P,m,298}$ para cerca de 10.000 substâncias. Os dados termodinâmicos para compostos inorgânicos e orgânicos a 25°C e em outras temperaturas são fornecidos em *Landolt-Börnstein*, 6. ed., vol. II, pt. 4, p. 179-474. Dados de $\Delta_f H^\circ_{298}$ para muitos compostos orgânicos encontram-se tabulados em J. B. Pedley *et al.*, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2. ed., Chapman and Hall, 1986; J. B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds* (TRC Data Series), Springer-Verlag, 1994. Dados de $S^\circ_{m,298}$ e $C^\circ_{P,m,298}$ para 2500 compostos orgânicos em fase condensada são oferecidos em E. S. Domalski e E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 1 (1996).

O livro de Química, disponível na internet, do Instituto Nacional de Normas e Tecnologia dos Estados Unidos (NIST) (webbook.nist.gov/) fornece dados termodinâmicos a 25°C para 7000 compostos orgânicos e inorgânicos e oferece expressões polinomiais de C_P para algumas substâncias.

Dados termodinâmicos em amplas faixas de temperatura são tabulados principalmente para compostos inorgânicos em (*a*) M. W. Chase *et al.*, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4. ed., 1998, publicado pela Sociedade Americana de Química e Instituto Americano de Física para o Instituto Nacional de Normas e Tecnologia dos Estados Unidos; (*b*) I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3. ed., VCH, 1995; (*c*) O. Knacke *et al.*, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2. ed., Springer-Verlag, 1991; (*d*) O. Kubaschewski e C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5. ed., Pergamon, 1979.

Dados termodinâmicos para compostos orgânicos em um amplo intervalo de temperatura estão presentes em (*a*) D. R. Stull *et al.*, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, 1969 (dados de fase gasosa); (*b*) *Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, 1966-1985, *Selected Values of Properties of Chemical Compounds*, 1966-1985, *TRC Thermodynamic Tables—Hydrocarbons*, 1985−, *TRC Thermodynamic Tables—Non-Hydrocarbons*, 1985-, todas publicadas em forma de folhas soltas pelo TRC Group (trc.nist.gov/DEFAULT.HTM); (*c*) M. Frenkel *et al.*, *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State*, vol. I e II (TRC Data Series), Springer-Verlag, 1994.

Dados termodinâmicos para compostos bioquímicos encontram-se tabulados por R. C. Wilhoit no Cap. 2 de H. D. Brown (ed.), *Biochemical Microcalorimetry*, Academic Press, 1969; veja ainda H.-J. Hinz (ed.), *Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology*, Springer-Verlag, 1986; R. A. Aberty, *Thermodynamics of Biochemical Reactions*, Wiley, 2003 (veja também library.wolfram.com/infocenter/MathSource/797/).

5.10 ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

São conhecidos cerca de 3×10^7 compostos químicos, e é provável que $\Delta_f H^\circ$, S°_m, $C^\circ_{P,m}$ e $\Delta_f G^\circ$ para a maioria dos compostos nunca sejam medidos. Já foram propostos diversos métodos para estimar propriedades termodinâmicas de um composto para o qual não existem dados. Os engenheiros químicos muitas vezes usam métodos de estimativa. É bem mais barato e rápido estimar grandezas termodinâmicas desconhecidas necessárias do que medi-las experimentalmente, e grandezas obtidas por métodos de estimativa são suficientemente confiáveis para serem úteis para muitas finalidades. Uma compilação extraordinária de métodos de estimativa confiáveis para propriedades termodinâmicas e de transporte (Capítulo 15) de líquidos e gases é *Prausnitz, Poling* e *O'Connell*.

Aditividade de Ligação

Muitas propriedades podem ser estimadas como o somatório de contribuições das ligações químicas. São utilizados dados experimentais de compostos para os quais existem dados para se chegar a valores típicos para as contribuições das ligações para a propriedade em questão. Essas contribuições de ligações são, então, utilizadas para estimar a propriedade em compostos para os quais não existem dados disponíveis. Deve-se enfatizar que essa abordagem é apenas uma aproximação.

Os métodos baseados na aditividade de ligação funcionam melhor para propriedades termodinâmicas de um *gás ideal* e geralmente não podem ser aplicados a líquidos ou sólidos por causa dos efeitos imprevisíveis das forças intermoleculares. Para um composto que é um líquido ou sólido a 25°C e 1 bar, o estado de gás ideal (como o estado de um líquido super-resfriado) não é estável. Seja P_{vp} a pressão de vapor a 25°C. Para relacionar propriedades termodinâmicas observáveis do líquido a 25°C e 1 bar com propriedades de gás ideal a 25°C e 1 bar, usamos o seguinte processo isotérmico a 25°C (Fig. 5.13): (*a*) varie a pressão do líquido de 1 bar para P_{vp}; (*b*) vaporize reversivelmente o líquido a 25°C e P_{vp}; (*c*) reduza a pressão do gás a zero; (*d*) agite uma varinha de condão que transforme o gás real em um gás ideal; (*e*) comprima o gás ideal para $P = 1$ bar. Como as diferenças entre propriedades de gás real e gás ideal a 1 bar são bem pequenas, geralmente substitui-se as etapas (*c*), (*d*) e (*e*) por uma compressão do gás (supõe-se comportamento ideal) da pressão P_{vp} até 1 bar. Além disso, a etapa (*a*) geralmente tem um efeito insignificante nas propriedades do líquido. Assim, o conhecimento de ΔH_m de vaporização possibilita a determinação de estimativas de entalpias e entropias do líquido a partir de entalpias e entropias de um gás ideal. Os métodos de estimativa de $\Delta_{vap}H_m$ são discutidos em *Prausnitz, Poling* e *O'Connell*, Cap. 7.

Figura 5.13

Conversão de um líquido a 25°C e 1 bar em um gás ideal a 25°C e 1 bar.

Benson e Buss construíram uma tabela de contribuições de ligação para $C^\circ_{P,m,298}$, $S^\circ_{m,298}$ e $\Delta_f H^\circ_{298}$ para compostos *no estado de gás ideal* [S. W. Benson e J. H. Buss, *J. Chem. Phys.*, **29**; 546 (1958)]. A adição dessas contribuições possibilita a estimativa de valores de $S^\circ_{m,298}$ e $C^\circ_{P,m,298}$ de um gás ideal com erros típicos de 1 a 2 cal/(mol K) e valores de $\Delta_f H^\circ_{298}$ com erros típicos de 3 a 6 kcal/mol. Deve-se observar que uma contribuição para $S^\circ_{m,298}$ que surge da simetria da molécula tem que ser incluída para se obter resultados válidos (veja a discussão do número de simetria no Capítulo 21).

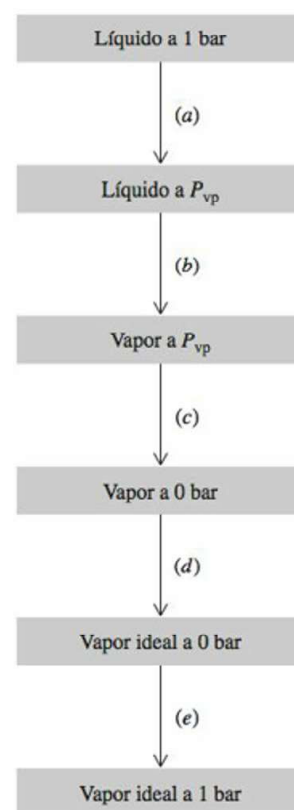
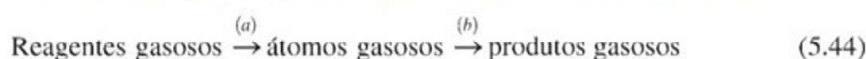
Por exemplo, algumas contribuições de aditividade de ligação para $\Delta_f H^\circ_{298}$ são

C—C	C—H	C—O	O—H
2,73	−3,83	−12,0	−27,0

Então, prevê-se que $\Delta_f H^\circ_{298}$/(kcal/mol) do $C_2H_6(g)$ e do $C_4H_{10}(g)$ são $2,73 + 6(-3,83) = -20,2$ e $3(2,73) + 10(-3,83) = -30,1$, que devem ser comparados com valores experimentais de −20,0 para o etano, −30,4 para o butano e −32,1 para o isobutano. Como os valores de $\Delta_f H^\circ_{298}$ são para formação a partir da grafita e H_2, os valores de contribuição de ligação incluem compensações para as variações de entalpia do processo C(grafita) → C(*g*) e $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$.

Energias de Ligação

O conceito de contribuições de ligação para $\Delta_f H^\circ$ está intimamente relacionado com o conceito de **energia média de ligação**. Suponha que queremos estimar ΔH°_{298} de uma reação em fase *gasosa* utilizando propriedades moleculares. Temos $\Delta H^\circ_{298} = \Delta U^\circ_{298} + \Delta(PV)^\circ_{298}$. Conforme se observou na Seção 5.4, o termo $\Delta(PV)^\circ$ geralmente é substancialmente menor do que o termo ΔU°, e ΔH° geralmente varia lentamente com T. Logo, ΔH°_{298} geralmente estará muito próximo de ΔU°_0, a variação devido a reação na energia interna do gás ideal no limite do zero absoluto. As forças intermoleculares não contribuem para energias internas do gás ideal, e no zero absoluto, as energias moleculares translacionais e rotacionais são zero. Portanto, ΔU°_0 é devido a variações da energia eletrônica molecular e da energia vibracional molecular no ponto zero (Seção 2.11). Veremos no Capítulo 20 que as energias eletrônicas são muito maiores que as energias vibracionais; então, é uma boa aproximação desprezar a variação da energia vibracional no ponto zero. Assim, ΔU°_0 e ΔH°_{298} são principalmente devidos a variações da energia eletrônica molecular. Para estimar essa variação, imaginamos que a reação ocorre pelo seguinte caminho:

$$\text{Reagentes gasosos} \xrightarrow{(a)} \text{átomos gasosos} \xrightarrow{(b)} \text{produtos gasosos} \qquad (5.44)$$

Na etapa (*a*), quebramos todas as ligações da molécula e formamos átomos separados. Parece plausível que a variação da energia eletrônica para a etapa (*a*) possa ser *estimada* como o somatório das energias associadas a cada ligação nas moléculas reagentes. Na etapa (*b*), formamos produtos a partir de átomos e estimamos a variação de energia como menos o somatório das energias de ligação nos produtos.

Para demonstrar como as energias de ligação são determinadas a partir de dados experimentais, considere o processo de atomização em fase gasosa

$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g) \tag{5.45}$$

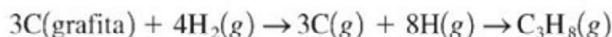
(**Atomização** é a dissociação de uma substância em átomos em fase gasosa.) Definimos a energia média de ligação C—H no metano como um quarto do ΔH°_{298} para a reação (5.45). A partir do Apêndice, o $\Delta_f H^\circ_{298}$ do CH_4 é – 74,8 kJ/mol. O ΔH°_{298} para a sublimação da grafita em C(*g*) é 716,7 kJ/mol. Desse modo, $\Delta_f H^\circ_{298}$ do C(*g*) é 716,7 kJ/mol, conforme dados do Apêndice. (Lembre-se de que $\Delta_f H^\circ$ é zero para a forma *estável* de um elemento. A 25°C, a forma estável do carbono é a grafita, e não átomos de carbono gasosos.) O $\Delta_f H^\circ_{298}$ do H(*g*) é listado como sendo 218,0 kJ/mol. [Isto é ΔH°_{298} para $\frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H(g)$.] Então, para (5.45) temos

$$\Delta H^\circ_{298} = [716{,}7 + 4(218{,}0) - (-74{,}8)]\ \text{kJ/mol} = 1663{,}5\ \text{kJ/mol}$$

Logo, a energia média de ligação C—H no CH_4 é 416, kJ/mol.

Para se chegar a uma energia de ligação simples carbono-carbono, considere o processo $C_2H_6(g) \rightarrow 2C(g) + 6H(g)$. A partir dos valores de $\Delta_f H^\circ_{298}$ do Apêndice obtém-se ΔH°_{298} = 2826 kJ/mol para essa reação. Esse ΔH°_{298} é considerado como o somatório das contribuições de seis ligações C—H e uma ligação C—C. Usando o valor de 416 kJ mol^{-1} previamente obtido para a ligação C—H do CH_4 para a ligação C—H, obtém-se a energia da ligação C—C como [2826 – 6(416)] kJ/mol = 330 kJ/mol.

O método de energia média de ligação, então, estimaria o calor de atomização do propano $CH_3CH_2CH_3(g)$ a 25ºC como sendo [8(416) + 2(330)] kJ/mol = 3988 kJ/mol. Dividimos a formação do propano em duas etapas:

$$3C(\text{grafita}) + 4H_2(g) \rightarrow 3C(g) + 8H(g) \rightarrow C_3H_8(g)$$

Os dados de $\Delta_f H^\circ$ do Apêndice permitem obter o ΔH°_{298} para a primeira etapa como sendo 3894 kJ/mol. Calculamos ΔH°_{298} para a segunda etapa como sendo – 3988 kJ/mol. Portanto, a estimativa de energia média de ligação para o $\Delta_f H^\circ_{298}$ do propano é – 94 kJ/mol. O valor experimental é – 104 kJ/mol, de modo que o erro é de 10 kJ/mol.

Alguns valores para energias médias de ligação encontram-se listados na Tabela 19.1 na Seção 19.1. Os valores de C—H e C—C diferem um pouco daqueles calculados anteriormente, de forma a dar melhor acordo global com o experimento.

O método de contribuição de aditividade de ligação e o método de energia média de ligação para determinar $\Delta_f H^\circ_{298}$ são equivalentes um ao outro. Cada contribuição de ligação para o $\Delta_f H^\circ_{298}$ de um hidrocarboneto é uma combinação de energias de ligação e variações de entalpia dos processos C(grafita) → C(*g*) e $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$ (veja Probl. 5.55).

Para estimar ΔH°_{298} para uma reação em fase gasosa, usa-se (5.44) para escrever $\Delta H^\circ_{298} = \Delta_{at} H^\circ_{298,re} - \Delta_{at} H^\circ_{298,pr}$, onde $\Delta_{at} H^\circ_{re}$ e $\Delta_{at} H^\circ_{pr}$, os calores de atomização dos reagentes e produtos, podem ser determinados somando-se as energias de ligação. Frequentemente se incluem correções para levar em conta as energias devido a tensão em compostos de anéis pequenos, as energias de ressonância em compostos conjugados e as energias estéricas em compostos volumosos.

Dessa forma, a principal contribuição para ΔH° de uma reação em fase gasosa provém da variação da energia eletrônica que ocorre quando as ligações são quebradas, e novas ligações são formadas. As variações de energias translacionais, rotacionais e vibracionais fazem contribuições muito menores.

Aditividade de Grupos

Os cálculos de aditividade de ligação e de energia de ligação geralmente oferecem estimativas razoáveis das variações de entalpia em fase gasosa, mas podem ter um erro significativo.

Um aprimoramento da aditividade de ligação é o método de contribuições de grupos. Aqui, são estimadas grandezas termodinâmicas como sendo o somatório de contribuições vindas de grupos na molécula. São incluídas as correções para a tensão de anel e para certas interações não ligantes (tais como a repulsão entre dois grupos metila que estão ligados a carbonos adjacentes e que estão em uma conformação *gauche*). Um **grupo** consiste em um átomo na molécula junto com os átomos ligados a ele. No entanto, um átomo ligado apenas a um átomo não é considerado como formador de um grupo. A molécula $(CH_3)_3CCH_2CH_2Cl$ contém três grupos C–(H)$_3$(C), um grupo C–(C)$_4$, um grupo C–(C)$_2$(H)$_2$ e um grupo C–(C)(H)$_2$(Cl), onde o átomo central de cada grupo é listado primeiro.

O método de contribuição de grupos requer tabelas com muito mais entradas que o método de contribuição de ligações. Tabelas de contribuições de grupos em fase gasosa para $\Delta_f H°$, $C°_{P,m}$ e $S°_m$ de 300 a 1500 K são oferecidas em S. W. Benson *et al.*, *Chem. Rev.*, **69**, 279 (1969) e S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. ed., Wiley-Interscience, 1976. Veja também N. Cohen e S. W. Benson, *Chem. Rev.*, **93**, 2419 (1993). Essas tabelas dão valores de $C°_{P,m}$ e $S°_m$ para um gás ideal com erros típicos de 1 cal/(mol K) e valores de $\Delta_f H°$ para um gás ideal com erros típicos de 1 ou 2 kcal/mol. Alguns valores de aditividade de grupos em fase gasosa para $\Delta_f H°_{298}$/(kJ/mol) são

C–(C)(H)$_3$	C–(C)$_2$(H)$_2$	C–(C)$_3$H	C–(C)$_4$	O–(C)(H)	O–(C)$_2$	C–(C)(H)$_2$O	C–(H)$_3$(O)
−41,8	−20,9	−10,0	−0,4	−158,6	−99,6	−33,9	−41,8

Valores de aditividade de grupos para $\Delta_f H°_{298}$ estão tabelados para compostos sólidos, líquidos e para compostos C-H-O gasosos em N. Cohen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 1411 (1996). Os erros absolutos médios são 1,3 kcal/mol para gases, 1,3 kcal/mol para líquidos e 2,2 kcal/mol para sólidos. (Alguns compostos com erros maiores foram omitidos no cálculo desses erros.)

Os programas de computador CHETAH (www.chetah.usouthal.edu/), NIST Therm/Est (www.esm-software.com/nist-thermest) e NIST Organic Structures and Properties (www.esm-software.com/nist-struct-prop) utilizam o método de aditividade de grupos de Benson para estimar propriedades termodinâmicas de compostos orgânicos.

O sinal de $\Delta S°$

Agora considere $\Delta S°$. As entropias dos gases são substancialmente superiores às dos líquidos ou sólidos, e substâncias com moléculas de dimensão semelhante têm entropias semelhantes. Portanto, para reações que envolvem apenas gases, líquidos puros e sólidos puros, o sinal de $\Delta S°$ geralmente será determinado pela variação do número total de mols dos gases. Se a variação de mols dos gases é positiva, $\Delta S°$ é positivo; se essa variação é negativa, $\Delta S°$ será negativo; se essa variação for zero, $\Delta S°$ será pequeno. Por exemplo, para $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$, a variação de mols dos gases é – 3 e essa reação tem $\Delta S°_{298} = -327$ J/(mol K).

Outros Métodos de Estimativa

As propriedades termodinâmicas de compostos em fase gasosa podem muitas vezes ser determinadas de forma bastante exata pela combinação de fórmulas da mecânica estatística com cálculos da mecânica quântica (Seções 21.6, 21.7, 21.8) ou cálculos da mecânica molecular (Seção 19.13).

5.11 A INACESSIBILIDADE DO ZERO ABSOLUTO

Além da formulação de Nernst-Simon da terceira lei, uma outra formulação dessa lei normalmente é dada, a *formulação da inacessibilidade*. Em 1912, Nernst "deduziu" a inacessibilidade do zero absoluto a partir da segunda lei da termodinâmica (veja Probl. 3.37). No entanto, Einstein demonstrou que o argumento de Nernst era falso; assim, a afirmativa da inacessibilidade não pode ser deduzida da segunda lei. [Para detalhes, veja P. S. Epstein, *Textbook of Thermodynamics*, Wiley, 1937, p. 244-245; F. E. Simon, *Z. Naturforsch.*, **6a**, 397 (1951); P. T. Landsberg, *Rev. Mod. Phys.*, **28**, 363 (1956); M. L. Boas, *Am. J. Phys.*, **28**, 675 (1960).]

A inacessibilidade do zero absoluto geralmente é vista como uma formulação da terceira lei da termodinâmica, equivalente à formulação da entropia (5.25). Supostas provas dessa equivalência são dadas em diversos textos. No entanto, estudos cuidadosos da questão mostram que as formulações da inacessibilidade e entropia da terceira lei não são equivalentes [P. T. Landsberg, *Rev. Mod. Phys.*, **28**, 363 (1956); R. Haase, p. 86-96, em *Eyring*, *Henderson*, e *Jost*, vol. I]. Haase concluiu que a inacessibilidade do zero absoluto segue como uma consequência da primeira e segunda leis mais o enunciado de Nernst-Simon da terceira lei. Contudo, Landsberg discordava dessa conclusão e o trabalho de Wheeler também indica que a formulação da inacessibilidade não surge da primeira e segunda leis mais o enunciado de Nernst-Simon [J. C. Wheeler, *Phys. Rev. A*, **43**, 5289 (1991); **45**, 2637 (1992)]. Landsberg afirma que a terceira lei da termodinâmica deve ser vista como consistindo em dois enunciados não equivalentes: o enunciado da entropia de Nernst-Simon e o enunciado da inacessibilidade [P. T. Landsberg, *Am. J. Phys.*, **65**, 269 (1997)].

Muito embora o zero absoluto seja inacessível, foram atingidas temperaturas tão baixas quanto 2×10^{-8} K. Pode-se usar o efeito Joule-Thomson para liquefazer o gás hélio. Bombeando-se para longe o vapor de hélio acima do líquido, portanto, fazendo-se com que o hélio líquido evapore rapidamente, pode-se atingir temperaturas de cerca de 1 K. Para chegar a temperaturas mais baixas, pode ser empregada a desmagnetização adiabática. Para detalhes, veja Zemansky e Dittman, Caps. 18 e 19, e P. V. E. McClintock *et al.*, *Matter at Low Temperatures*, Wiley, 1984. A mais baixa temperatura atingida em um meio material usando a desmagnetização adiabática é $1{,}2 \times 10^{-5}$ K [K. Gloos *et al.*, *J. Low Temp. Phys.*, **73**, 101 (1988); *Discover*, jun. 1989, p. 16]. Utilizando uma combinação de luz de laser, um campo magnético aplicado não homogêneo e radiação de radiofrequência aplicada, os físicos resfriaram uma amostra de 2000 átomos de ^{87}Rb em fase gasosa, a baixa pressão, até 2×10^{-8} K [M. H. Anderson *et al.*, *Science*, 269, 198 (1995); jilawww.colorado.edu/bec/). Núcleos de prata foram resfriados a uma temperatura de *spin* nuclear de 2×10^{-9} K por desmagnetização adiabática (O. V. Lounasmaa, *Physics Today*, out. 1989, p. 26).

5.12 RESUMO

O estado-padrão (simbolizado pelo sobrescrito °) de um líquido ou sólido puro à temperatura T é definido como o estado com $P = 1$ bar; para um gás puro, o estado-padrão tem $P = 1$ bar e o gás se comporta idealmente.

As variações-padrão de entalpia, entropia e energia de Gibbs para a reação térmica $0 \rightarrow \Sigma_i \nu_i A_i$ são definidas como $\Delta H_T^\circ \equiv \sum_i \nu_i H_{m,T,i}^\circ$, $\Delta S_T^\circ \equiv \sum_i \nu_i S_{m,T,i}^\circ$ e $\Delta G_T^\circ \equiv \sum_i \nu_i G_{m,T,i}^\circ$, e estão relacionadas por $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\,\Delta S_T^\circ$. ΔH° e ΔG° de uma reação podem ser calculados a partir de valores tabulados de $\Delta_f H^\circ$ e $\Delta_f G^\circ$ das espécies envolvidas usando-se $\Delta H_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{T,i}^\circ$ e $\Delta G_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{T,i}^\circ$, onde a entalpia-padrão e a energia de Gibbs de formação $\Delta_f H_i^\circ$ e $\Delta_f G_i^\circ$ correspondem à formação de um mol da substância i a partir de seus elementos em suas formas de referência.

A convenção de que $S_0^\circ = 0$ para todos os elementos e a terceira lei da termodinâmica ($\Delta S_0 = 0$ para variações que envolvem apenas substâncias em equilíbrio interno) levam a um valor convencional de S_0° igual a zero para todas as substâncias. O valor convencional de $S_{m,T}^\circ$ de uma substância pode, então, ser determinado pela integração de $C_{P,m}^\circ/T$ a partir do zero absoluto com inclusão do ΔS de quaisquer transições de fase.

Usando ΔH° (ou ΔS°) a uma temperatura e dados de C_P°, pode-se calcular ΔH° (ou ΔS°) em uma outra temperatura.

Para evitar confusão, é essencial prestar muita atenção aos símbolos termodinâmicos, inclusive os subscritos e sobrescritos. As grandezas, H, ΔH, ΔH° e $\Delta_f H^\circ$ geralmente têm significados diferentes.

Tipos importantes de cálculos discutidos no presente capítulo incluem:

- Determinação de ΔH° de uma reação pela combinação de valores de ΔH° de outras reações (lei de Hess).

- Cálculo de $\Delta_c U$ a partir de dados de bomba calorimétrica adiabática.
- Cálculo de $\Delta H°$ a partir de $\Delta U°$, e vice-versa.
- Cálculo de $S°_m$ de uma substância pura a partir de dados de $C°_{P,m}$, de entalpias de transição de fase e da lei T^3 de Debye.
- Cálculo de $\Delta H°$, $\Delta S°$ e $\Delta G°$ de reações químicas a partir de dados de $\Delta_f H°$, $S°_m$ e $\Delta_f G°$ tabulados.
- Determinação de $\Delta H°$ (ou $\Delta S°$) a uma temperatura a partir de $\Delta H°$ (ou $\Delta S°$) a uma outra temperatura e dados de $C°_{P,m}(T)$.
- Cálculo de $\Delta H°$ utilizando energias de ligação.
- Uso de uma planilha eletrônica para ajuste de equações aos dados.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Calores de reação e calorimetria: *McGlasham*, p. 17-25, 48-71; *Rossiter, Hamilton*, e *Baetzold*, vol. VI, cap. 7; S. Sunner e M. Mansson (ed.), *Combustion Calorimetry*, Pergamon, 1979. Terceira lei: *Eyring*, *Henderson*, e *Jost*, vol. I, p. 86-96, 436-486.

Para fontes de dados, veja Seção 5.9.

PROBLEMAS

Seção 5.1

5.1 Verdadeiro ou falso? (*a*) O termo *estado-padrão* implica que a temperatura é 0°C. (*b*) O termo *estado-padrão* implica que a temperatura é 25°C. (*c*) O estado-padrão de um gás puro é o gás puro a uma pressão de 1 bar e temperatura *T*.

Seção 5.2

5.2 Verdadeiro ou falso? (*a*) As unidades de $\Delta H°$ no SI para uma reação são J. (*b*) Dobrar os coeficientes de uma reação dobra seu $\Delta H°$. (*c*) $\Delta H°$ depende da temperatura. (*d*) A reação $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ tem $\sum_i \nu_i = -2$.

5.3 Para $2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) + 2SO_2(g)$, expresse $\Delta H°_T$ em termos das entalpias molares no estado-padrão $H°_{m,i}$ das espécies envolvidas.

5.4 Para $Na(s) + HCl(g) \rightarrow NaCl(s) + \frac{1}{2}H_2(g)$, $\Delta H°_{298}$ é -319 kJ mol^{-1}. Determine $\Delta H°_{298}$ para:

(*a*) $2Na(s) + 2HCl(g) \rightarrow 2NaCl(s) + H_2(g)$
(*b*) $4Na(s) + 4HCl(g) \rightarrow 4NaCl(s) + 2H_2(g)$
(*c*) $NaCl(s) + \frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow Na(s) + HCl(g)$

Seção 5.3

5.5 Verdadeiro ou falso? (*a*) $\Delta_f H°_{298}$ é zero para o $O(g)$. (*b*) $\Delta_f H°_{298}$ é zero para o $O_2(g)$. (*c*) $\Delta_f H°_{400}$ é zero para $O_2(g)$.

5.6 Para cada um dos seguintes compostos, escreva a reação de formação a partir dos elementos na forma de referência à temperatura ambiente: (*a*) $CCl_4(l)$; (*b*) $NH_2CH_2COOH(s)$; (*c*) $H(g)$; (*d*) $N_2(g)$.

5.7 Para que elementos a forma de referência é, a 25°C, (*a*) um líquido; (*b*) um gás?

Seção 5.4

5.8 Escreva as reações balanceadas para a combustão de um mol de cada um dos seguintes compostos produzindo $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$. (*a*) $C_4H_{10}(g)$; (*b*) $C_2H_5OH(l)$.

5.9 Verdadeiro ou falso? (*a*) Quando a sacarose é queimada em um calorímetro adiabático a volume constante, $\Delta U = 0$ para o processo de combustão, onde o sistema é o conteúdo do calorímetro. (*b*) A reação $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ tem $\Delta H°_T < \Delta U°_T$. (*c*) A reação $N_2(g) \rightarrow 2N(g)$ é endotérmica. (*d*) Quando uma reação exotérmica é realizada em um recipiente adiabático, os produtos estão a uma temperatura mais elevada que os reagentes. (*e*) Para o $CH_3OH(l)$, $\Delta_f H°_{298} - \Delta_f U°_{298}$ é igual a $\Delta_c H°_{298} - \Delta_c U°_{298}$ [onde $H_2O(l)$ é formada na reação de combustão].

5.10 Use os dados do Apêndice para determinar $\Delta H°_{298}$ para:

(*a*) $2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) + 2SO_2(g)$
(*b*) $2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2SO_2(g)$
(*c*) $2HN_3(g) + 2NO(g) \rightarrow H_2O_2(l) + 4N_2(g)$

5.11 (*a*) Use dados do Apêndice para determinar $\Delta_c H°_{298}$ e $\Delta_c U°_{298}$ da combustão da α-D-glicose(*c*), $C_6H_{12}O_6$, formando $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$. (*b*) 0,7805 g de α-D-glicose é queimada na bomba calorimétrica adiabática da Fig. 5.4. A bomba está envolvida por 2,500 L de H_2O a 24,030°C. A bomba é feita de aço e pesa 14,05 kg. Os calores específicos a pressão constante da água e aço a 24°C são 4,180 e 0,450 J/(g °C), respectivamente. A massa específica da água a 24°C é 0,9973 g/cm³. Supondo que a capacidade calorífica dos produtos químicos na bomba seja insignificante em comparação com a capacidade calorífica da bomba e da água circundante, determine a temperatura final do sistema. Ignore a dependência de C_P em relação à temperatura. Ignore as variações das funções termodinâmicas que ocorrem quando os reagentes e produtos são levados de seus estados-padrão para aqueles que ocorrem no calorímetro.

5.12 Repita o Probl. 5.11*b*, levando em consideração a capacidade calorífica do conteúdo da bomba. A bomba possui um volume interior de 380 cm³ e inicialmente foi cheia com $O_2(g)$ a 30 atm de pressão.

5.13 Quando 0,6018 g de naftaleno, $C_{10}H_8(s)$, foi queimado em uma bomba calorimétrica adiabática, observou-se uma elevação de temperatura de 2,035 K, e foi queimado 0,0142 g do fio de ignição (usado para a ignição da amostra). No mesmo calorímetro, a combustão de 0,5742 g de ácido benzoico produziu uma elevação de

temperatura de 1,270 K, e foi queimado 0,0121 g do fio de ignição. Sabe-se que o ΔU para a combustão do ácido benzoico nas condições típicas da bomba é – 26,434 kJ/g e o ΔU para a combustão do fio é – 6,28 kJ/g. (*a*) Determine a capacidade calorífica média do calorímetro e seu conteúdo. Ignore a diferença de capacidade calorífica entre os produtos químicos dos dois experimentos. (*b*) Ignorando as variações das funções termodinâmicas que ocorrem quando espécies são levadas de seus estados-padrão para aqueles que ocorrem no calorímetro, determine $\Delta_c U°$ e $\Delta_c H°$ do naftaleno.

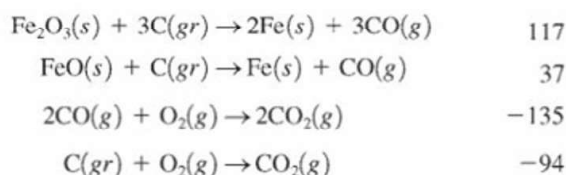
5.14 A reação $2A(g) + 3B(l) \rightarrow 5C(g) + D(g)$ é realizada em uma bomba calorimétrica adiabática. É adicionado um excesso de A a 1,450 g de B. A massa molar de B é 168,1. A reação alcança aproximadamente o final. A temperatura inicial é 25,000°C. Após a reação, a temperatura é de 27,913°C. É necessária uma corrente continua de 12,62 mA (miliamperes) que flui através do aquecedor do calorímetro durante 812 *s* para levar a mistura dos produtos de 25,000°C para 27,913°C, sendo a diferença de potencial no aquecedor igual a 8,412 V. Ignorando as variações das funções termodinâmicas que ocorrem quando os reagentes e produtos são levados de seus estados-padrão para aqueles que ocorrem no calorímetro, obtenha $\Delta U°_{298}$ e $\Delta H°_{298}$ para essa reação. (Um watt = um volt × um ampere = um joule por segundo.)

5.15 Para $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$, determine $\Delta H°_{298} - \Delta U°_{298}$ (*a*) ignorando $V°_{m,H_2O(l)}$; (*b*) levando em conta $V°_{m,H_2O(l)}$.

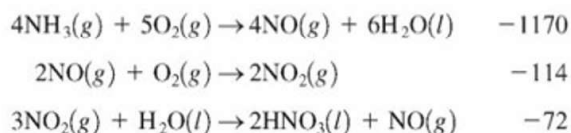
5.16 A entalpia-padrão de combustão a 25°C da acetona líquida $(CH_3)_2(CO)$ formando $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$ é – 1790 kJ/mol. Determine o $\Delta_f H°_{298}$ e o $\Delta_f U°_{298}$ da $(CH_3)_2(CO)(l)$.

5.17 A entalpia-padrão de combustão do aminoácido alanina, $NH_2CH(CH_3)COOH$, em estado sólido, produzindo $CO_2(g)$, $H_2O(l)$ e $N_2(g)$, a 25°C, é – 1613 kJ/mol. Determine o $\Delta_f H°_{298}$ e o $\Delta_f U°_{298}$ da alanina sólida. Use os dados do Apêndice.

5.18 Dados os seguintes valores de $\Delta H°_{298}$ em kcal/mol, onde *gr* significa grafita,

$$Fe_2O_3(s) + 3C(gr) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO(g) \qquad 117$$
$$FeO(s) + C(gr) \rightarrow Fe(s) + CO(g) \qquad 37$$
$$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) \qquad -135$$
$$C(gr) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad -94$$

determine o $\Delta_f H°_{298}$ do $FeO(s)$ e do $Fe_2O_3(s)$.

5.19 Dados os seguintes valores de $\Delta H°_{298}$/(kJ/mol),

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(l) \qquad -1170$$
$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g) \qquad -114$$
$$3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(l) + NO(g) \qquad -72$$

determine $\Delta H°_{298}$ para $NH_3(g) + 2O_2(g) \rightarrow HNO_3(l) + H_2O(l)$ sem utilizar os dados do Apêndice.

5.20 Aplique $\Delta H° = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i°$ à Eq. (1) que antecede a Eq. (5.11) e use os dados das Eqs. (1), (2) e (3) para determinar o $\Delta_f H°_{298}$ do $C_2H_6(g)$.

5.21 (*a*) Um gás obedece à equação de estado $P(V_m - b) = RT$, onde *b* é uma constante. Mostre que, para esse gás, $H_{m,id}(T, P) - H_{m,re}(T, P) = -bP$. (*b*) Se $b = 45$ cm³/mol, calcule $H_{m,id} - H_{m,re}$ a 25°C e 1 bar.

5.22 Utilize dados do Apêndice para determinar a $H°_m$ convencional (*a*) do $H_2(g)$ a 25°C; (*b*) do $H_2(g)$ a 35°C; (*c*) da $H_2O(l)$ a 25°C; (*d*) da $H_2O(l)$ a 35°C. Ignore a dependência de C_P em relação à temperatura.

Seção 5.5

5.23 Verdadeiro ou falso? (*a*) A velocidade de variação de $\Delta H°$ com respeito à temperatura é igual a $\Delta C°_P$. (*b*) A taxa de variação de $\Delta H°$ em relação à pressão é zero. (*c*) Para uma reação que envolve apenas gases ideais, $\Delta C°_P$ é independente da temperatura. (*d*) $\int_{T_1}^{T_2} T\, dT = \frac{1}{2}(T_2 - T_1)^2$.

5.24 Utilize dados do Apêndice e a aproximação de ignorar a dependência de $C°_P$ em relação à temperatura para calcular $\Delta H°_{370}$ para as reações do Probl. 5.10.

5.25 Calcule o $\Delta_f H°_{1000}$ do $HCl(g)$ a partir de dados do Apêndice e das expressões de $C°_{P,m}$/[J/(mol K)] que são vistas a seguir:

$$27{,}14 + 0{,}009274(T/\text{K}) - 1{,}381(10^{-5}\,T^2/\text{K}^2) + 7{,}645(10^{-9}\,T^3/\text{K}^3)$$
$$26{,}93 + 0{,}03384(T/\text{K}) - 3{,}896(10^{-5}\,T^2/\text{K}^2) + 15{,}47(10^{-9}\,T^3/\text{K}^3)$$
$$30{,}67 - 0{,}007201(T/\text{K}) - 1{,}246(10^{-5}\,T^2/\text{K}^2) - 3{,}898(10^{-9}\,T^3/\text{K}^3)$$

para $H_2(g)$, $Cl_2(g)$, e $HCl(g)$, nessa ordem. Admita que essas expressões são válidas de 298 K a 1500 K.

Seção 5.6

5.26 Construa uma planilha eletrônica e verifique o ajuste do C_P do CO dado na Seção 5.6.

5.27 Os valores de $C°_{P,m}$/(J/mol-K) para o $O_2(g)$ nas temperaturas *T*/K de 298,15; 400; 500,..., 1500 são 29,376; 30,106; 31,091; 32,090; 32,981; 33,733; 34,355; 34,870; 35,300; 35,667; 35,988; 36,277 e 36,544. Utilize uma planilha eletrônica para ajustar um polinômio cúbico [Eq. (5.20)] a esses dados.

5.28 Em vez de inserir uma linha de tendência, um outro procedimento do Excel para ajustar uma função cúbica aos dados de C_P é o que segue. Entre com os dados de C_P nas células A3 a A15; entre com os valores de *T* em B3 a B15; entre com os valores de T^2 em C3 até C15, entrando com a fórmula `=B3^2` em C3 e copiando e colando essa fórmula em C4 até C15; entre com os valores de T^3 em D3 até D15. A partir do menu Ferramentas, escolha Análise de dados (No Excel 2007, clique na aba Dados e, então, clique Análise de dados.) Se Análise de dados não estiver visível no menu Ferramentas, escolha Suplementos no menu Ferramentas, marque Ferramentas de análise e clique em OK.) Na caixa de Análise de dados escolha Regressão e clique em OK. Em Intervalo Y de entrada entre com `A3:A15` (os dois pontos indicam uma faixa); em Intervalo X de entrada, entre com `B3:D15`; clique na caixa de Resíduos, na caixa de Plotar ajuste de linha, e na caixa de Plotar Resíduos; então, clique em OK. Em uma nova planilha de trabalho, você vai obter uma saída que inclui os coeficientes desejados em uma coluna chamada Coeficientes. Os valores de C_P esperados e seus erros (os **resíduos**) também serão listados. (Você pode ir de uma planilha de trabalho para outra clicando na aba da folha desejada na parte

inferior da tela.) Execute esse procedimento para os dados do C_P do CO e verifique se os mesmos resultados são encontrados como na Seção 5.6. O procedimento de Regressão permite determinar os coeficientes $A, B, C, D,...$ no ajuste $g(x) = A + Bf_1(x) + Cf_2(x) + Df_3(x) + ...$, onde $f_1, f_2, f_3,...$ são funções que não contêm constantes desconhecidas. Neste exemplo, os f são T, T^2 e T^3.

5.29 Uma outra forma além de (5.20) utilizada para ajustar dados de C_P é $A + BT + CT^2 + D/T^2$. Use o procedimento de Regressão do Probl. 5.28 para determinar os coeficientes A, B, C, e D que ajustam os dados do CO. Você vai precisar de uma coluna que contenha valores de $1/T^2$. Use a planilha eletrônica para calcular o somatório dos quadrados dos resíduos para esse ajuste e compare com o ajuste dado por (5.20). Entrar com a fórmula Excel `=SUM(K3:K15)` em uma célula coloca o somatório dos números nas células de K3 até K15 naquela célula.

Seção 5.7

5.30 Verdadeiro ou falso? Para a combustão da glicose, ΔS_T° é igual a $\Delta H_T^\circ/T$.

5.31 Para o 1,2,3-trimetilbenzeno sólido, o $C_{P,m}^\circ = 0{,}62$ J mol^{-1} K^{-1} a 10,0 K. Determine S_m° a 10,0 K para essa substância. Determine $C_{P,m}^\circ$ e S_m° a 6,0 K para essa substância.

5.32 A substância Y funde a 200 K e 1 atm com $\Delta_{fus}H_m = 1450$ J/mol. Para o Y sólido, $C_{P,m}^\circ = cT^3 + dT^4$ para 10 K $\leq T \leq$ 20 K e $C_{P,m}^\circ = e + fT + gT^2 + hT^3$ para 20 K $\leq T \leq$ 200 K. Para o Y líquido, $C_{P,m}^\circ = i + jT + kT^2 + lT^3$ para 200 K $\leq T \leq$ 300 K. (*a*) Expresse a $S_{m,300}^\circ$ do Y líquido em termos das constantes $c, d, e,..., l$. (*b*) Expresse $H_{m,300}^\circ - H_{m,0}^\circ$ do Y líquido em termos dessas constantes. Ignore a diferença entre as propriedades, a 1 atm e a 1 bar, do sólido e do líquido.

5.33 Os valores de $C_{P,m}$ a 1 atm para o SO_2 [a maioria obtida por Giauque e Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1389 (1938)] são os seguintes, onde o primeiro número de cada par é a temperatura T/K e o segundo número (em negrito) é $C_{P,m}$ em cal/(mol K). *Sólido:* 15, **0,83**; 20, **1,66**; 25, **2,74**; 30, **3,79**; 35, **4,85**; 40, **5,78**; 45, **6.61**; 50, **7,36**; 55, **8,02**; 60, **8,62**; 70, **9.57**; 80, **10,32**; 90, **10,93**; 100, **11,49**; 110, **11,97**; 120, **12,40**; 130, **12,83**; 140, **13,31**; 150, **13,82**; 160, **14,33**; 170, **14,85**; 180, **15,42**; 190, **16,02**; 197,64, **16,50**. *Líquido:* 197,64, **20,98**; 200, **20,97**; 220, **20,86**; 240, **20,76**; 260, **20,66**; 263,1, **20,64**. *Gás:* 263,1, **9,65**; 280, **9,71**; 298,15, **9,80**. (*a*) Ajuste os dados do sólido segundo um polinômio em T usando uma planilha eletrônica ou outro programa de computador adequado. Verifique se você tem um bom ajuste. Faça o mesmo para o líquido e para o gás. (b) Use esses polinômios juntamente com a lei T^3 de Debye (5.31) para determinar a $S_{m,298}^\circ$ do $SO_2(g)$.

5.34 Suponha que, ao invés da convenção de (5.22), tivéssemos considerado a $S_{m,0}^\circ$ da grafita, do $H_2(s)$ e do $O_2(s)$ como sendo a, b e c, respectivamente, onde a, b e c são certas constantes. (*a*) Como a $S_{m,298}^\circ$ da grafita, do $H_2(g)$, do $O_2(g)$, do $CH_4(g)$, da $H_2O(l)$ e do $CO_2(g)$ seriam alterados de seus valores listados no Apêndice? (*b*) Como a ΔS_{298}° para $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ seria alterada de seu valor calculado a partir dos dados do Apêndice?

5.35 Utilize os dados do Apêndice e os dados que antecedem à Eq. (4.54) e faça algumas aproximações para calcular a S_m convencional da $H_2O(l)$ a (*a*) 298,15 K e 1 bar; (*b*) 348,15 K e 1 bar; (*c*) 298,15 K e 100 bar; (*d*) 348,15 K e 100 bar.

5.36 Para as reações do Probl. 5.10, determine ΔS_{298}° a partir dos dados do Apêndice.

5.37 Para as reações do Probl. 5.10, determine ΔS_{370}°; ignore a variação do ΔC_P° com a temperatura.

5.38 Obtenha a Eq. (5.37) para $\Delta S_{T_2}^\circ - \Delta S_{T_1}^\circ$.

5.39 (*a*) Use os dados do Apêndice para $S_{m,298}^\circ$ e a expressão para $\Delta C_P^\circ(T)$ do Exemplo 5.6 na Seção 5.5 para determinar ΔS_{1000}° para $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$. (*b*) Repita os cálculos usando dados de $C_{P,m,298}^\circ$ e supondo que ΔC_P° é independente de T.

5.40 Para pressões razoavelmente baixas, uma boa equação de estado para gases é a equação do virial truncada (Seção 8.2) $PV_m/RT = 1 + f(T)P$, onde $f(T)$ é uma função de T (diferente para gases diferentes). Mostre que para essa equação de estado

$$S_{m,id}(T, P) - S_{m,re}(T, P) = RP[f(T) + Tf'(T)]$$

Seção 5.8

5.41 Para a ureia, $CO(NH_2)_2(c)$, $\Delta_f H_{298}^\circ = -333{,}51$ kJ/mol e $S_{m,298}^\circ = 104{,}60$ J/(mol K). Com a ajuda dos dados do Apêndice, determine a $\Delta_f G_{298}^\circ$ da ureia.

5.42 Para as reações do Probl. 5.10, determine ΔG_{298}° usando (*a*) os resultados dos Probls. 5.10 e 5.36; (*b*) os valores de $\Delta_f G_{298}^\circ$ dados no Apêndice.

5.43 Para a reação do Probl. 5.10, use os resultados dos Probls. 5.24 e 5.37 para determinar ΔG_{370}°.

5.44 Utilize dados do Apêndice para determinar o $G_{m,298}^\circ$ para (*a*) o $O_2(g)$; (*b*) a $H_2O(l)$.

Seção 5.9

5.45 Procure em uma das referências citadas próximo ao final da Seção 5.9 dados de $\Delta_f G^\circ$ a 1000 K para determinar ΔG_{1000}° de $2CH_4(g) \rightarrow C_2H_6(g) + H_2(g)$.

5.46 Alguns valores de $(H_{m,2000}^\circ - H_{m,298}^\circ)$/(kJ/mol) são 52,93 para o $H_2(g)$, 56,14 para o $N_2(g)$ e 98,18 para o $NH_3(g)$. Use esses dados e os dados do Apêndice para determinar ΔH_{2000}° para $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$.

5.47 Para $T = 2000$ K, alguns valores de $-(G_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)/T$ em J/(mol K) são 161,94 para $H_2(g)$, 223,7 para $N_2(g)$ e 242,08 para $NH_3(g)$. Utilize esses dados e os do Apêndice para determinar $\Delta_f G_{2000}^\circ$ do $NH_3(g)$.

5.48 Verifique a Eq. (5.43) para ΔG_T°.

5.49 (*a*) Se ΔG_T^{bar} e ΔG_T^{atm} são valores de ΔG_T° baseados em pressões de 1 bar e 1 atm no estado-padrão, respectivamente, use a Eq. (5.41) para mostrar que

$$\Delta G_T^{bar} - \Delta G_T^{atm} = -T[0{,}1094 \text{ J/(mol K)}]\, \Delta n_g/\text{mol}$$

onde Δn_g/mol é a variação do número de mols de gases para a reação. (*b*) Calcule essa diferença para o $\Delta_f G_{298}^\circ$ da $H_2O(l)$.

Seção 5.10

5.50 (*a*) Utilize energias de ligação listadas na Seção 19.1 para estimar ΔH_{298}° para $CH_3CH_2OH(g) \rightarrow CH_3OCH_3(g)$. Compare com o valor verdadeiro 51 kJ/mol. (*b*) Repita (*a*) usando valores de aditividade de ligações. (*c*) Repita (*a*) usando valores de aditividade de grupos.

5.51 (*a*) Use dados do Apêndice e energias de ligação da Seção 19.1 para calcular o $\Delta_f H^\circ_{298}$ do $CH_3OCH_2CH_3(g)$. (*b*) Repita (*a*) usando valores de aditividade de ligações. (*c*) Repita (*a*) usando valores de aditividade de grupos.

5.52 Procure o método de contribuição de ligação de Benson-Buss (Seção 5.10) e use-o para calcular S°_{298} do $COF_2(g)$; certifique-se de incluir a correção de simetria. Compare com o valor correto no Apêndice.

5.53 A pressão de vapor da água líquida a 25°C é 23,8 torr, e sua entalpia molar de vaporização a 25°C e 23,8 torr é 10,5 kcal/mol. Suponha que o vapor se comporta de forma ideal, ignore o efeito da variação de pressão em H e S do líquido, e calcule ΔH°_{298}, ΔS°_{298} e ΔG°_{298} para a vaporização da água; utilize apenas os dados deste problema. Compare seus resultados com os valores determinados a partir de dados do Apêndice.

5.54 Para o $CH_3OH(l)$ a 25°C, a pressão de vapor é 125 torr, ΔH_m de vaporização é 37,9 kJ/mol, $\Delta_f H^\circ$ é – 238,7 kJ/mol, e S°_m é 126,8 J/(mol K). Fazendo aproximações razoáveis, determine $\Delta_f H^\circ_{298}$ e $S^\circ_{m,298}$ do $CH_3OH(g)$.

5.55 Sejam D_{CC} e D_{CH} as energias das ligação C—C e C—H e b_{CC} e b_{CH} os valores da aditividade de ligação para o $\Delta_f H^\circ_{298}$ dessas ligações. (*a*) Expresse o $\Delta_f H^\circ_{298}$ do $C_nH_{2n+2}(g)$ em termos de b_{CC} e b_{CH}. (*b*) Expresse o $\Delta_f H^\circ_{298}$ do $C_nH_{2n+2}(g)$ em termos de D_{CC}, D_{CH}, $\Delta_f H^\circ_{298}$ [H(*g*)] e $\Delta_f H^\circ_{298}$ [C(*g*)]. (*c*) Iguale as expressões em (*a*) e (*b*) uma à outra e, em seguida, faça $n = 1$ e $n = 2$ para demonstrar que $b_{CC} = -D_{CC} + 0{,}5\ \Delta_f H^\circ_{298}[C(g)]$ e $b_{CH} = -D_{CH} + \Delta_f H^\circ_{298}[H(g)] + 0{,}25\ \Delta_f H^\circ_{298}[C(g)]$. Substitua essas duas equações para b_{CC} e b_{CH} na equação encontrada igualando-se as expressões em (*a*) e (*b*) e verifique que essa equação foi satisfeita.

Aspectos Gerais

5.56 Dê as unidades do SI para (*a*) pressão; (*b*) entalpia; (*c*) entropia molar; (*d*) energia de Gibbs; (*e*) volume molar; (*f*) temperatura.

5.57 Se o ΔH° de uma reação é independente de T, prove que o ΔS° da reação é independente de T. [*Sugestão:* Use a Eq. (5.18).]

5.58 (*a*) Mostre que para qualquer substância o $\lim_{T\to 0} \alpha = 0$. (*Sugestão:* Use uma das relações de Maxewll.) (*b*) Verifique que α para um gás ideal não obedece ao resultado em (*a*). Portanto, gases ideais (clássicos) não obedecem à terceira lei (conforme observado na Seção 5.7).

5.59 Sem consultar tabelas, indique se cada uma das propriedades vistas a seguir tem que ser igual ou diferente de zero. (Observação: S é a entropia convencional.) (*a*) $\Delta_f H^\circ_{298}(N_2O_5, g)$; (*b*) $\Delta_f H^\circ_{298}$(Cl, *g*); (*c*) $\Delta_f H^\circ_{298}(Cl_2, g)$; (*d*) $S^\circ_{m,298}(Cl_2, g)$; (*e*) $S^\circ_{m,0}(N_2O_5, c)$; (*f*) $\Delta_f S^\circ_{350}(N_2, g)$; (*g*) $\Delta_f G^\circ_{400}(N_2, g)$; (*h*) $C^\circ_{P,m,0}$(NaCl, *c*); (*i*) $C^\circ_{P,m,298}(O_2, g)$.

5.60 A *temperatura adiabática de chama* é a temperatura que seria atingida em uma chama se nenhum aquecimento das vizinhanças ocorresse durante a combustão, de forma que ΔU da reação fosse usada inteiramente para elevar a temperatura dos produtos da reação e para realizar trabalho de expansão. Para calcular essa temperatura, utilize o esquema da Fig. 5.4*b* com as seguintes modificações. Considerando-se que a combustão é a P constante e supostamente adiabática, temos que $\Delta H = q_P = 0$, então a etapa (*a*) tem $\Delta H = 0$ em vez de $\Delta U = 0$. Da mesma forma, ΔH substitui ΔU nas etapas (*b*) e (*c*). Para a combustão no ar, o K do calorímetro é substituído por 3,76 mols de $N_2(g)$ para cada mol de $O_2(g)$. Calcule a temperatura adiabática de chama para a combustão do metano, $CH_4(g)$, no ar inicialmente a 25°C, supondo que o O_2 e o CH_4 estão presentes em quantidades estequiométricas. Utilize dados do Apêndice. Observe que a etapa (*a*) envolve a vaporização da água. O cálculo apropriado de ΔH_b requer integração de C_P dos produtos. Em vez disso, suponha que um C_P médio dos produtos possa ser utilizado na faixa de temperatura envolvida e que essa média seja determinada pela combinação dos seguintes valores de $C^\circ_{P,m}$ a 1000 K dados em J/(mol K): 32,7 para o $N_2(g)$, 41,2 para a $H_2O(g)$, 54,3 para o $CO_2(g)$.

5.61 Sem utilizar tabelas, indique quem, nos seguintes pares, tem a $S^\circ_{m,298}$ maior: (*a*) $C_2H_6(g)$ ou *n*-$C_4H_{10}(g)$; (*b*) $H_2O(l)$ ou $H_2O(g)$; (*c*) H(*g*) ou $H_2(g)$; (*d*) $C_{10}H_8(s)$ ou $C_{10}H_8(g)$.

5.62 Sem fazer uso de tabelas termodinâmicas, preveja o sinal de ΔS°_{298} e ΔH°_{298} para cada uma das reações vistas a seguir. Você pode utilizar a Tabela 19.1. (*a*) $(C_2H_5)_2O(l) \rightarrow (C_2H_5)_2O(g)$; (*b*) $Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g)$; (*c*) $C_{10}H_8(g) \rightarrow C_{10}H_8(s)$; (*d*) combustão do $(COOH)_2(s)$ produzindo $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$; (*e*) $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$.

5.63 A usina termoelétrica Paradise da Tennessee Valley Authority, nos Estados Unidos, que é movida a carvão e não é, de forma alguma, a maior do mundo, produz 1000 MW de energia e possui uma eficiência térmica global de 39%. A eficiência térmica global é definida como a produção de trabalho dividida pelo valor absoluto do calor de combustão do combustível. [Uma vez que 85% a 90% do calor de combustão são transferidos para o vapor, a eficiência térmica global não é a mesma que a eficiência definida pela Eq. (3.1).] A entalpia típica de combustão do carvão é – 10.000 unidades térmicas britânicas (Btu) por libra, onde 1 Btu é igual a 1055 J. Quantas libras de carvão a usina Paradise queima em (*a*) um minuto; (*b*) um dia; (*c*) um ano?

5.64 Verdadeiro ou falso? (*a*) Quando uma reação exotérmica em um sistema fechado com somente trabalho *P-V* é realizada em condições isobáricas e adiabáticas, $\Delta H = 0$. (*b*) Quando uma substância se encontra em seu estado termodinâmico padrão, a substância deve estar a 25°C. (*c*) o G de um elemento em sua forma estável e em seu estado-padrão a 25°C é considerado como zero.

5.65 Que medições experimentais são necessárias para determinar $\Delta_f H^\circ_{298}$, $S^\circ_{m,298}$ e $\Delta_f G^\circ_{298}$ de um hidrocarboneto líquido sintetizado?

5.66 Utilize os dados de $\Delta_f H^\circ_{298}$ e $S^\circ_{m,298}$ do Apêndice para calcular a $\Delta_f G^\circ_{298}$ do $C_2H_5OH(l)$. Compare com o valor listado no Apêndice.

CAPÍTULO

6

Equilíbrio de Reação em Misturas de Gases Ideais

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

A segunda lei da termodinâmica nos levou a concluir que a entropia do sistema mais vizinhanças é maximizada no equilíbrio. A partir dessa condição maximização da entropia, observamos que a condição para o equilíbrio de uma reação em um sistema fechado é $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ [Eq. (4.98)], onde os ν_i são os números estequiométricos na reação e os μ_i são os potenciais químicos das espécies na reação. A Seção 6.2 aplica essa condição de equilíbrio a uma reação em uma mistura de gases ideais e mostra que, para a reação entre gases ideais $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$, as pressões parciais dos gases em equilíbrio devem ser tais que a grandeza $(P_C/P°)^c(P_D/P°)^d/(P_A/P°)^a(P_B/P°)^b$ (onde $P° \equiv 1$ bar) é igual à constante de equilíbrio da reação, onde a constante de equilíbrio pode ser calculada a partir do $\Delta G°$ da reação. (Vimos no Capítulo 5 como usar tabelas termodinâmicas para determinar $\Delta G°$ a partir de dados de $\Delta_f G°$.) A Seção 6.3 mostra como a constante de equilíbrio envolvendo gases ideais varia com a temperatura. As Seções 6.4 e 6.5 mostram como calcular a composição em equilíbrio de uma mistura de reação entre gases ideais a partir da constante de equilíbrio e da composição inicial. A Seção 6.6 discute deslocamentos de equilíbrios envolvendo gases ideais.

O Capítulo 6 nos dá o poder de calcular a composição em equilíbrio para uma reação entre gases ideais a partir de dados de composição inicial, temperatura, pressão (ou T e V) e $\Delta_f G°$.

Para aplicar a condição de equilíbrio $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ a uma reação entre gases ideais, precisamos relacionar o potencial químico μ_i de um componente de uma mistura de gases ideais a propriedades observáveis. Isso é feito na Seção 6.1.

O Capítulo 6 trata apenas de equilíbrios de gases ideais. O equilíbrio de reação de gases não ideais e em soluções líquidas será abordado no Capítulo 11.

Em um sistema particular com reações químicas, o equilíbrio de reação pode ocorrer ou não. Quando o sistema de reação não está em equilíbrio, precisamos usar a cinética química (Capítulo 16) para determinar a composição (que varia com o tempo). Em reações em fase gasosa, o equilíbrio muitas vezes é obtido se a temperatura é elevada (então as velocidades de reação são elevadas) ou se a reação é catalisada. Reações a alta temperatura ocorrem em foguetes, e muitas vezes se supõe o equilíbrio de reação em cálculos envolvendo foguetes. (Lembre-se das tabelas NIST-JANAF de dados termodinâmicos mencionado na Seção 5.9. JANAF significa *Joint Army-Navy-Air Force*; essas tabelas foram elaboradas para oferecer dados termodinâmicos para cálculos envolvendo foguetes.) Reações industriais em fase gasosa que são realizadas a temperaturas elevadas na presença de catalisadores em fase sólida incluem a síntese do NH_3 a partir de N_2 e H_2, a conversão do SO_2 em SO_3 para uso no preparo do H_2SO_4, e a síntese do CH_3OH a partir de CO e H_2. Os equilíbrios que envolvem tais espécies como H, H^+, e^-, H^-, H_2, He, He^+ e He^{2+} determinam a composição da superfície do Sol (a fotosfera), que está a 5800 K e cerca de 1 atm.

Mesmo se o equilíbrio não é atingido, conhecer a constante de equilíbrio é importante, pois nos possibilita determinar o rendimento máximo possível de um produto desejado nas condições dadas.

Em soluções aquosas, as reações que envolvem íons em geral são rápidas e em geral admite-se que o equilíbrio foi atingido; lembre-se dos cálculos de equilíbrio ácido-base e de íons complexos feitos em química geral e analítica. A análise do equilíbrio é importante em química ambiental, no estudo da composição de sistemas hídricos, tais como lagos, e no tratamento da poluição do ar. A Fig. 6.5 mostra que quantidades significativas de NO estão presentes

no ar aquecido em equilíbrio. A formação de NO em motores de automóveis e na combustão industrial do carvão e do petróleo em usinas de energia polui a atmosfera. (A Fig. 6.5 não é quantitativamente aplicável a motores de automóveis porque a combustão do combustível exaure o oxigênio do ar e porque não há tempo suficiente para se chegar ao equilíbrio; assim, a formação de NO deve ser analisada cineticamente. A constante de equilíbrio determina a quantidade máxima de NO que pode ser formado.)

6.1 POTENCIAIS QUÍMICOS EM UMA MISTURA DE GASES IDEAIS

Antes de considerarmos o μ_i de um componente de uma mistura de gases ideais, vamos determinar uma expressão para μ de um gás ideal puro.

Potencial Químico de um Gás Ideal Puro

O potencial químico é uma propriedade intensiva, de forma que μ para um gás puro depende exclusivamente de T e P. Como o equilíbrio de reação geralmente é estudado em sistemas mantidos a temperatura constante enquanto os números de mols e pressões parciais dos gases reagentes variam, estamos mais interessados na variação de μ com a pressão. A equação de Gibbs para dG de uma quantidade fixa de substância é $dG = -S\,dT + V\,dP$ [Eq. (4.36)], e a divisão pelo número de mols do gás ideal puro dá $dG_m = d\mu = -S_m\,dT + V_m\,dP$, pois o potencial químico μ de uma substância pura é igual a G_m [Eq. (4.86)]. A T constante, essa equação fica assim

$$d\mu = V_m\,dP = (RT/P)\,dP \qquad \text{gás ideal puro, a } T \text{, constante}$$

Se o gás sofre uma mudança isotérmica de estado da pressão P_1 para P_2, a integração dessa equação dá

$$\int_1^2 d\mu = RT\int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{P}\,dP$$

$$\mu(T, P_2) - \mu(T, P_1) = RT \ln (P_2/P_1) \qquad \text{gás ideal puro} \tag{6.1}$$

Seja P_1 a pressão-padrão $P^\circ \equiv 1$ bar. Então, $\mu(T, P_1)$ é igual a $\mu^\circ(T)$, o potencial químico do estado-padrão do gás à temperatura T, e (6.1) fica $\mu(T, P_2) = \mu^\circ(T) + RT \ln (P_2/P^\circ)$. O subscrito 2 não é necessário, então o potencial químico $\mu(T, P)$ de um gás ideal puro a T e P é

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln (P/P^\circ) \qquad \text{gás ideal puro}, P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \tag{6.2}$$

A Fig. 6.1 é a representação gráfica de $\mu - \mu^\circ$ em função de P, a T constante, para um gás ideal puro. Para um gás ideal puro, $\mu = G_m = H_m - TS_m$, e H_m é independente da pressão [Eq. (2.70)], então a dependência de μ com a pressão na Fig. 6.1 é devido à variação de S_m com P. No limite de pressão zero e volume infinito, a entropia de um gás ideal torna-se infinita, e μ tende a $-\infty$.

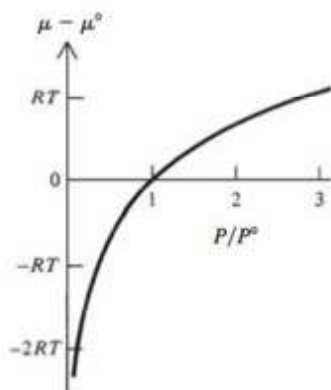



Figura 6.1

Variação do potencial químico μ de um gás ideal puro com a pressão a temperatura constante. μ° é o potencial químico no estado-padrão, correspondendo a $P = P^\circ = 1$ bar.

Potenciais Químicos em uma Mistura de Gases Ideais

Para determinar os potenciais químicos em uma mistura de gases ideais, damos uma definição mais completa de uma mistura de gases ideais do que a que foi dada anteriormente. Uma **mistura de gases ideais** é uma mistura de gases com as seguintes propriedades: (1) A equação de estado $PV = n_{tot}RT$ [Eq. (1.22)] é obedecida para todas as temperaturas, pressões e composições, onde n_{tot} é o número total de mols de gás. (2) Se a mistura é separada do gás puro i (onde i é qualquer um dos componentes da mistura) por uma membrana rígida termicamente condutora permeável somente ao gás i (Fig. 6.2), então, em equilíbrio, a pressão parcial $P_i \equiv x_iP$ [Eq. (1.23)] do gás i na mistura é igual à pressão do sistema do gás puro i.

A definição faz sentido do ponto de vista molecular. Como não há interações intermoleculares tanto nos gases ideais puros quanto na mistura de gases ideais, esperamos que a mistura obedeça à mesma equação de estado obedecida por cada gás puro, e a condição (1) é váli-

da. Se duas amostras de gás ideal puro i, à mesma T, fossem separadas por uma membrana permeável a i, o equilíbrio (velocidades iguais de passagem de i através da membrana vindo de cada lado) seria atingido com pressões iguais de i em cada lado. Como não há quaisquer interações intermoleculares, a pressão de outros gases sobre um dos lados da membrana não exerce qualquer efeito na velocidade líquida de passagem de i através da membrana, e a condição (2) é válida.

O **estado-padrão** do componente i de uma mistura de gases ideais à temperatura T é definido como o gás ideal puro i na temperatura T e pressão $P^\circ \equiv 1$ bar.

Na Fig. 6.2, seja μ_i o potencial químico do gás i na mistura, e seja μ_i^* o potencial químico do gás puro em equilíbrio com a mistura através da membrana. *Um asterisco denota uma propriedade termodinâmica de uma substância pura*. A condição para o equilíbrio de fase entre a mistura e i puro é $\mu_i = \mu_i^*$ (Seção 4.7). A mistura está à temperatura T e pressão P, e tem fração molar $x_1, x_2, \ldots, x_i, \ldots$. O gás puro i está à temperatura T e pressão P_i^*. Porém, a partir da condição (2) da definição de uma mistura de gases ideais, P_i^* em equilíbrio é igual à pressão parcial $P_i \equiv x_iP$ de i na mistura. Portanto, a condição de equilíbrio de fase $\mu_i = \mu_i^*$ fica

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \ldots) = \mu_i^*(T, x_iP) = \mu_i^*(T, P_i) \quad \text{mistura de gases ideais} \qquad (6.3)$$

Em equilíbrio, $P_i^* = P_i$.

Figura 6.2

Uma mistura de gases ideais separada do gás puro i por uma membrana permeável exclusivamente a i.

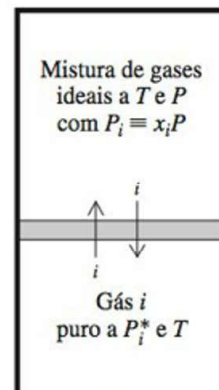
A Eq. (6.3) mostra que o potencial químico μ_i do componente i de uma mistura de gases ideais a T e P é igual ao potencial químico μ_i^* do gás puro i a T e P_i (sua pressão parcial na mistura). Esse resultado faz sentido; como as interações intermoleculares estão ausentes, a presença de outros gases na mistura não tem nenhum efeito em μ_i.

Da Eq. (6.2), o potencial químico do gás puro i à pressão P_i é $\mu_i^*(T, P_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (P_i/P^\circ)$, e a Eq. (6.3) fica

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (P_i/P^\circ) \qquad \text{mistura de gases ideais}, P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \qquad \mathbf{(6.4)}^*$$

A Eq. (6.4) é a equação termodinâmica fundamental para uma mistura de gases ideais. Em (6.4), μ_i é o potencial químico do componente i em uma mistura de gases ideais, P_i é pressão parcial do gás i na mistura, e $\mu_i^\circ(T)[= G_{m,i}^\circ(T)]$ é o potencial químico do gás ideal puro i à pressão-padrão de 1 bar e na mesma temperatura T da mistura. Como o estado-padrão de um componente de uma mistura de gases ideais foi definido como o gás ideal puro i a 1 bar e T, μ_i° é o potencial químico no estado-padrão de i na mistura, μ_i° depende somente de T, pois a pressão é fixa em 1 bar para o estado-padrão.

A Eq. (6.4) mostra que o gráfico na Fig. 6.1 se aplica a um componente de uma mistura de gases ideais se μ e μ° são substituídos por μ_i e μ_i°, e P é substituído por P_i.

A Eq. (6.4) pode ser utilizada para se obter as propriedades termodinâmicas de uma mistura de gases ideais. O resultado (Probl. 9.20) é que *U, H, S, G e C_P para uma mistura de gases ideais é o somatório das funções termodinâmicas correspondentes aos gases puros calculadas de forma que cada gás puro ocupe um volume igual ao volume da mistura a uma pressão igual à sua pressão parcial na mistura e a uma temperatura igual à sua temperatura na mistura*. Esses resultados fazem sentido a partir do comportamento molecular em que cada gás não tem nenhuma interação com os outros gases presentes na mistura.

6.2 EQUILÍBRIO DE REAÇÃO ENTRE GASES IDEAIS

A condição de equilíbrio para a reação $0 \rightleftharpoons \Sigma_i \nu_i A_i$ (onde ν_i é o coeficiente estequiométrico da espécie A_i) é $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ [Eq. (4.98)]. Continuando, vamos agora ao caso em que todos os reagentes e produtos são gases ideais.

Para a reação entre gases ideais

$$a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$$

a condição de equilíbrio $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ é

$$a\mu_\text{A} + b\mu_\text{B} = c\mu_\text{C} + d\mu_\text{D}$$

$$c\mu_\text{C} + d\mu_\text{D} - a\mu_\text{A} - b\mu_\text{B} = 0$$

Cada potencial químico em uma mistura de gases ideais é dado pela Eq. (6.4) como $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$, e a substituição na condição de equilíbrio dá

$$c\mu_C^\circ + cRT\ln(P_C/P^\circ) + d\mu_D^\circ + dRT\ln(P_D/P^\circ) - a\mu_A^\circ - aRT\ln(P_A/P^\circ) - b\mu_B^\circ - bRT\ln(P_B/P^\circ) = 0$$

$$c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ = -RT[c\ln(P_C/P^\circ) + d\ln(P_D/P^\circ) - a\ln(P_A/P^\circ) - b\ln(P_B/P^\circ)] \quad (6.5)$$

Como $\mu = G_m$ para uma substância pura, a grandeza no lado esquerdo de (6.5) é a variação da energia de Gibbs padrão ΔG_T° para a reação [Eq. (5.38)]

$$\Delta G_T^\circ \equiv \sum_i \nu_i G_{m,T,i}^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) = c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ$$

A condição de equilíbrio (6.5) fica

$$\Delta G^\circ = -RT[\ln(P_C/P^\circ)^c + \ln(P_D/P^\circ)^d - \ln(P_A/P^\circ)^a - \ln(P_B/P^\circ)^b]$$

$$\Delta G^\circ = -RT\ln\frac{(P_{C,eq}/P^\circ)^c(P_{D,eq}/P^\circ)^d}{(P_{A,eq}/P^\circ)^a(P_{B,eq}/P^\circ)^b} \quad (6.6)$$

onde foram consideradas as identidades $a\ln x = \ln x^a$, $\ln x + \ln y = \ln xy$, e $\ln x - \ln y = \ln(x/y)$, e onde os índices eq enfatizam que essas são pressões parciais de equilíbrio. Definindo a constante de equilíbrio-padrão K_P° para a reação entre gases ideais $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightarrow c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ como

$$K_P^\circ \equiv \frac{(P_{C,eq}/P^\circ)^c(P_{D,eq}/P^\circ)^d}{(P_{A,eq}/P^\circ)^a(P_{B,eq}/P^\circ)^b}, \qquad P^\circ \equiv 1\text{ bar} \quad (6.7)$$

temos para a Eq. (6.6)

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_P^\circ$$

Agora repetimos a dedução para a reação entre gases ideais geral $0 \rightarrow \Sigma_i \nu_i \mathrm{A}_i$. A substituição da expressão $\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln(P_i/P^\circ)$ para um componente de uma mistura de gases ideais na condição de equilíbrio $\Sigma_i \nu_i\mu_i = 0$ dá

$$\sum_i \nu_i\mu_i = \sum_i \nu_i[\mu_i^\circ + RT\ln(P_{i,eq}/P^\circ)] = 0$$

$$\sum_i \nu_i\mu_i^\circ(T) + RT\sum_i \nu_i\ln(P_{i,eq}/P^\circ) = 0 \quad (6.8)$$

em que foram utilizadas as identidades $\Sigma_i(a_i + b_i) = \Sigma_i a_i + \Sigma_i b_i$ e $\Sigma_i ca_i = c\,\Sigma_i a_i$ [Eq. (1.50)]. Temos $\mu_i^\circ(T) = G_{m,T,i}^\circ$. Portanto,

$$\Delta G_T^\circ = \sum_i \nu_i G_{m,T,i}^\circ = \sum_i \nu_i\mu_i^\circ(T) \quad (6.9)$$

e (6.8) se torna

$$\Delta G_T^\circ = -RT\sum_i \nu_i\ln(P_{i,eq}/P^\circ) = -RT\sum_i \ln(P_{i,eq}/P^\circ)^{\nu_i} \quad (6.10)$$

onde foi usado $k\ln x = \ln x^k$. O somatório dos logaritmos é igual ao log do produto:

$$\sum_{i=1}^n \ln a_i = \ln a_1 + \ln a_2 + \cdots + \ln a_n = \ln(a_1a_2\cdots a_n) = \ln\prod_{i=1}^n a_i$$

onde a letra grande pi maiúscula simboliza um produto:

$$\prod_{i=1}^n a_i \equiv a_1a_2\cdots a_n \quad \mathbf{(6.11)^*}$$

Como com os somatórios, os limites frequentemente são omitidos quando eles estão claros no contexto. O uso de $\Sigma_i \ln a_i = \ln \Pi_i a_i$ em (6.1) dá

$$\Delta G_T^\circ = -RT\ln\left[\prod_i (P_{i,eq}/P^\circ)^{\nu_i}\right] \quad (6.12)$$

Definimos K_P° como o produto que ocorre em (6.12):

$$K_P^\circ \equiv \prod_i (P_{i,\text{eq}}/P^\circ)^{\nu_i} \quad \text{equilíbrio de reação entre gases ideais} \qquad \textbf{(6.13)*}$$

A Eq. (6.12) fica então

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ \quad \text{equilíbrio de reação entre gases ideais} \qquad \textbf{(6.14)*}$$

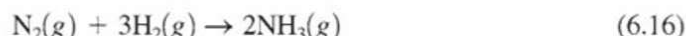
Lembre-se de que se $y = \ln_e x$, então $x = e^y$ [(Eq. (1.67)]. Assim, (6.14) pode ser escrita como

$$K_P^\circ = e^{-\Delta G^\circ/RT} \qquad (6.15)$$

A Eq. (6.9) mostra que ΔG° depende apenas de T. Segue, portanto, de (6.15), que K_P°, *para uma dada reação entre gases ideais, é uma função de T somente* e é independente da pressão, do volume e do número de mols das espécies presentes na mistura de reação: $K_P^\circ = K_P^\circ(T)$. A uma dada temperatura, K_P° é uma constante para uma dada reação. K_P° é a **constante de equilíbrio-padrão** (ou a **constante de equilíbrio na pressão-padrão**) para a reação entre gases ideais.

Resumindo, para a reação entre gases ideais $0 \rightleftharpoons \Sigma_i \nu_i A_i$, começamos com a condição geral para o equilíbrio de reação $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ (onde os ν_i são os coeficientes estequiométricos); substituímos cada μ_i pela expressão de mistura de gases ideais $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$ para o potencial químico μ_i do componente i e vimos que $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$. Essa equação relaciona a variação da energia de Gibbs padrão ΔG° [definida por (6.9)] com a constante de equilíbrio K_P° [definida por (6.13)] para a reação entre gases ideais.

Como os coeficientes estequiométricos ν_i são negativos para os reagentes e positivos para os produtos, K_P° tem os produtos no numerador e os reagentes no denominador. Assim, para a reação entre gases ideais

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g) \qquad (6.16)$$

temos $\nu_{N_2} = -1$, $\nu_{H_2} = -3$ e $\nu_{NH_3} = 2$, logo,

$$K_P^\circ = [P(NH_3)_{eq}/P^\circ]^2[P(N_2)_{eq}/P^\circ]^{-1}[P(H_2)_{eq}/P^\circ]^{-3} \qquad (6.17)$$

$$K_P^\circ = \frac{[P(NH_3)_{eq}/P^\circ]^2}{[P(N_2)_{eq}/P^\circ][P(H_2)_{eq}/P^\circ]^3} \qquad (6.18)$$

onde as pressões são as pressões parciais de equilíbrio dos gases na mistura de reação. Em qualquer temperatura dada, as pressões parciais de equilíbrio devem ser tais que satisfaçam (6.18). Se as pressões parciais não satisfazem (6.18), o sistema não está em equilíbrio de reação e sua composição vai variar até que (6.18) seja satisfeita.

Para a reação entre gases ideais $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, a constante de equilíbrio (a pressão) padrão é dada por (6.7).

Como P_i/P° em (6.13) não tem dimensões, a constante K_P° de equilíbrio-padrão é adimensional. Em (6.14), calcula-se o log de K_P°; podemos calcular somente o log de um número adimensional. Às vezes é conveniente trabalhar com uma constante de equilíbrio que omite o P° em (6.13). Definimos a *constante de equilíbrio* (ou *constante de equilíbrio em função da pressão*) K_P como

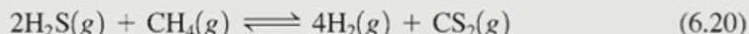
$$K_P \equiv \prod_i (P_{i,\text{eq}})^{\nu_i} \qquad (6.19)$$

K_P tem dimensões de pressão elevada à variação no número de mols da reação conforme escrita. Por exemplo, para (6.16), K_P tem dimensões de pressão^{-2}.

A existência de uma constante de equilíbrio-padrão K_P° que depende apenas de T é uma dedução rigorosa das leis da termodinâmica. A única suposição é que temos uma mistura de gases ideais. Nossos resultados são uma boa aproximação para misturas de gases reais em baixas massas específicas.

EXEMPLO 6.1 Determinação de K_P° e ΔG° a partir da composição de equilíbrio

Uma mistura de 11,02 mmols (milimols) de H_2S e 5,48 mmols de CH_4 foi colocada em um recipiente vazio juntamente com um catalisador de Pt, e o equilíbrio

$$2H_2S(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons 4H_2(g) + CS_2(g) \tag{6.20}$$

foi estabelecido a 700°C e 762 torr. A mistura de reação foi removida do catalisador e rapidamente resfriada até a temperatura ambiente, onde as velocidades das reações direta e inversa são insignificantes. A análise da mistura em equilíbrio encontrou 0,711 mmol de CS_2. Determine K_P° e o ΔG° da reação a 700°C.

Como se formam 0,711 mmol de CS_2, também se formam 4(0,711 mmol) = 2,84 mmols de H_2. Para o CH_4, 0,711 mmol reagiram e 5,48 mmol − 0,71 mmol = 4,77 mmol estavam presentes em equilíbrio. Para o H_2S, 2(0,711 mmol) reagiram e 11,02 mmol − 1,42 mmol = 9,60 mmol estavam presentes em equilíbrio. Para determinar K_P°, precisamos das pressões parciais P_i. Temos $P_i \equiv x_i P$, onde P = 762 torr e os x_i são as frações molares. Omitindo o subscrito eq para simplificar, temos em equilíbrio

$$n_{H_2S} = 9{,}60 \text{ mmol},\ n_{CH_4} = 4{,}77 \text{ mmol},\ n_{H_2} = 2{,}84 \text{ mmol},\ n_{CS_2} = 0{,}711 \text{ mmol}$$

$$x_{H_2S} = 9{,}60/\ 17{,}92 = 0{,}536,\ x_{CH_4} = 0{,}266,\ x_{H_2} = 0{,}158,\ x_{CS_2} = 0{,}0397$$

$$P_{H_2S} = 0{,}536(\ 762 \text{ torr}) = 408 \text{ torr},\ P_{CH_4} = 203 \text{ torr},$$

$$P_{H_2} = 120 \text{ torr},\ P_{CS_2} = 30{,}3 \text{ torr}$$

A pressão-padrão P° em K_P° é 1 bar ≈ 750 torr [Eq. (1.12)], e (6.13) dá

$$K_P^\circ = \frac{(P_{H_2}/P^\circ)^4(P_{CS_2}/P^\circ)}{(P_{H_2S}/P^\circ)^2(P_{CH_4}/P^\circ)} = \frac{(120 \text{ torr}/750 \text{ torr})^4(30{,}3 \text{ torr}/750 \text{ torr})}{(408 \text{ torr}/750 \text{ torr})^2(203 \text{ torr}/750 \text{ torr})}$$
$$= 0{,}000331$$

O uso de $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$ [Eq. (6.14)] a 700°C = 973 K dá

$$\Delta G_{973}^\circ = -[8{,}314 \text{ J/(mol K)}](973 \text{ K})\ \ln 0{,}000331 = 64{,}8 \text{ kJ/mol}$$

Ao resolvermos o presente problema, supusemos uma mistura de gases ideais, que é uma boa hipótese para a T e a P do experimento.

Exercício

Se 0,1500 mol de $O_2(g)$ é colocado em um recipiente vazio e o equilíbrio é atingido a 3700 K e 895 torr, observa-se que 0,1027 mol de O(g) está presente. Determine K_P° e o ΔG° para $O_2(g) \rightleftharpoons 2O(g)$ a 3700 K. Suponha gases ideais. (*Respostas*: 0,634, 14,0 kJ/mol.)

Exercício

Se 0,1500 mol de $O_2(g)$ é colocado em um recipiente vazio de 32,80 L e o equilíbrio é atingido a 4000 K, observa-se que a pressão é 2,175 atm. Determine K_P° e o ΔG° para $O_2(g) \rightleftharpoons 2O(g)$ a 4000 K. Suponha gases ideais. (*Respostas*: 2,22, − 26,6 kJ/mol.)

Constantes de Equilíbrio em Função de Concentrações e Frações Molares

Às vezes, as constantes de equilíbrio em fase gasosa são expressas usando concentrações em lugar de pressões parciais. Para n_i mols do gás ideal i em uma mistura de volume V, a pressão parcial é $P_i = n_iRT/V$ [Eq. (1.24)]. Definindo a **concentração (molar)** c_i da espécie i na mistura como

$$c_i \equiv n_i/V \tag{6.21}^*$$

temos

$$P_i = n_iRT/V = c_iRT \qquad \text{mistura de gases ideais} \tag{6.22}$$

O uso de (6.22) em (6.7) dá para a reação entre gases ideais $aA + bB \rightleftharpoons fF + dD$

$$K_P^\circ = \frac{(c_{F,eq}RT/P^\circ)^f(c_{D,eq}RT/P^\circ)^d}{(c_{A,eq}RT/P^\circ)^a(c_{B,eq}RT/P^\circ)^b} = \frac{(c_{F,eq}/c^\circ)^f(c_{D,eq}/c^\circ)^d}{(c_{A,eq}/c^\circ)^a(c_{B,eq}/c^\circ)^b}\left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{f+d-a-b} \tag{6.23}$$

onde c°, definido como $c^\circ \equiv 1$ mol/litro $= 1$ mol/dm^3, foi introduzido para tornar todas as frações do lado direito de (6.23) adimensionais. Observe que $c^\circ RT$ tem as mesmas dimensões de P°. A grandeza $f + d - a - b$ é a variação no número de mols da reação conforme escrita, que simbolizamos por $\Delta n/\text{mol} \equiv f + d - a - b$. Como $f + d - a - b$ é adimensional e Δn tem unidades de mols, Δn foi dividido pela unidade "mol" na definição. Para $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, $\Delta n/\text{mol} = 2 - 1 - 3 = -2$. Definindo a *constante de equilíbrio-padrão em função de concentrações* K_c° como

$$K_c^\circ \equiv \prod_i (c_{i,eq}/c^\circ)^{\nu_i} \qquad \text{onde } c^\circ \equiv 1 \text{ mol/L} \equiv 1 \text{ mol/dm}^3 \tag{6.24}$$

temos para (6.23)

$$K_P^\circ = K_c^\circ(RTc^\circ/P^\circ)^{\Delta n/\text{mol}} \tag{6.25}$$

Conhecendo K_P°, podemos determinar K_c° a partir de (6.25). Assim como K_P°, K_c° é adimensional. Como K_P° depende somente de T, e c° e P° são constantes, a Eq. (6.25) mostra que K_c° é uma função apenas de T.

Pode-se também definir uma *constante de equilíbrio em função de frações molares* K_x:

$$K_x \equiv \prod_i (x_{i,eq})^{\nu_i} \tag{6.26}$$

A relação entre K_x e K_P° é (Probl. 6.7)

$$K_P^\circ = K_x(P/P^\circ)^{\Delta n/\text{mol}} \tag{6.27}$$

Exceto para a reação com $\Delta n = 0$, a constante de equilíbrio K_x depende de P e de T e, assim, não é tão útil quanto K_P°.

A introdução de K_c° e K_x é simplesmente uma conveniência, e qualquer problema de equilíbrio de gases ideais pode ser resolvido usando-se apenas K_P°. Como o estado-padrão é definido como tendo 1 bar de pressão, ΔG° está diretamente relacionado a K_P° por $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$ [Eq. (6.14)], mas está somente indiretamente relacionado a K_c° e K_x através de (6.25) e (6.27).

Discussão Qualitativa do Equilíbrio Químico

A discussão a seguir aplica-se de uma maneira geral a todos os tipos de equilíbrios de reação, não apenas reações entre gases ideais.

A constante de equilíbrio-padrão K_P° é o produto e o quociente de números positivos, devendo, portanto, ser positiva: $0 < K_P^\circ < \infty$. Se K_P° é muito grande ($K_P^\circ \gg 1$), seu numerador tem de ser muito maior que seu denominador, e isso significa que as pressões de equilíbrio dos produtos geralmente são maiores que as dos reagentes. Inversamente, se K_P° é muito pequeno ($K_P^\circ \ll 1$), seu denominador é grande se comparado com seu numerador, e as pressões de equilíbrio dos reagentes geralmente são maiores que as pressões de equilíbrio dos produtos. Um valor moderado de K_P° geralmente significa consideráveis pressões de equilíbrio de produtos e reagentes. (A palavra "geralmente" foi escolhida porque não são as pressões que aparecem na constante de equilíbrio, mas as pressões elevadas aos coeficientes estequiométricos.) Um valor grande da constante de equilíbrio favorece os produtos; um valor pequeno favorece os reagentes.

Temos $K_P^\circ = 1/e^{\Delta G^\circ/RT}$ [Eq. (6.15)]. Se $\Delta G^\circ \gg 0$, então $e^{\Delta G^\circ/RT}$ é muito grande e K_P° é muito pequeno. Se $\Delta G^\circ \ll 0$, então $K_P^\circ = e^{-\Delta G^\circ/RT}$ é muito grande. Se $\Delta G^\circ \approx 0$, então

$K_P^\circ \approx 1$. Um valor grande positivo de ΔG° favorece os reagentes; um ΔG° grande negativo favorece os produtos. Mais precisamente, é $\Delta G^\circ/RT$, e não ΔG°, que determina K_P°. Se $\Delta G^\circ = 12RT$, então $K_P^\circ = e^{-12} = 6 \times 10^{-6}$. Se $\Delta G^\circ = -12RT$, então $K_P^\circ = e^{12} = 2 \times 10^5$. Se $\Delta G^\circ = 50RT$, então $K_P^\circ = 2 \times 10^{-22}$. Por causa da relação exponencial entre K_P° e ΔG°, a menos que ΔG° esteja na faixa aproximada $-12RT < \Delta G^\circ < 12RT$, a constante de equilíbrio será muito grande ou muito pequena. A 300 K, $RT = 2{,}5$ kJ/mol e $12\ RT = 30$ kJ/mol, então, a menos que $|\Delta G^\circ_{300}| < 30$ kJ/mol, as quantidades em equilíbrio de produtos ou de reagentes serão muito pequenas. Os dados do Apêndice mostram que os valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$ são tipicamente um par de centenas de kJ/mol, então, para a maioria das reações, ΔG° não estará na faixa de $-12RT$ a $+12RT$, e K_P° será muito grande ou muito pequeno. A Fig. 6.3 é a representação gráfica de K_P° em função de ΔG° em duas temperaturas usando uma escala logarítmica para K_P°. Uma pequena variação em ΔG° produz uma grande variação em $K_P^\circ = e^{-\Delta G^\circ/RT}$. Por exemplo, a 300 K, uma diminuição de apenas 10 kJ/mol em ΔG° aumenta K_P° de um fator de 55.

Figura 6.3

Variação de K_P° com ΔG° para duas temperaturas. A escala vertical é logarítmica.

Como $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$, temos para um processo isotérmico

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ \qquad T \text{ constante} \tag{6.28}$$

então ΔG° é determinado por ΔH°, ΔS° e T. Se T é baixo, o fator T em (6.28) é pequeno e o primeiro termo à direita de (6.28) é dominante. O fato de ΔS° tender a zero à medida que T tende a zero (a terceira lei) soma-se ao predomínio de ΔH° sobre $T\,\Delta S^\circ$ a temperaturas baixas. Então, no limite $T \to 0$, ΔG° aproxima-se de ΔH°. Para baixas temperaturas, temos a seguinte relação aproximada:

$$\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ \qquad T \text{ baixa} \tag{6.29}$$

Para uma reação exotérmica, ΔH° é negativo, e, assim, a partir de (6.29), ΔG° é negativo a baixas temperaturas. Então, a T baixa, os produtos de uma reação exotérmica são favorecidos em relação aos reagentes. (Lembre-se da Seção 4.3 que um ΔH negativo aumenta a entropia das vizinhanças.) Para a maioria das reações, os valores de ΔH° e $T\,\Delta S^\circ$ são tais que, à temperatura ambiente (e abaixo), o primeiro termo à direita de (6.28) domina. Portanto, para a maioria das reações exotérmicas, os produtos são favorecidos à temperatura ambiente. No entanto, ΔH° sozinho não determina a constante de equilíbrio, e há muitas reações *endo*térmicas com ΔG° negativo e produtos favorecidos à temperatura ambiente, por causa do termo $-T\,\Delta S^\circ$.

Para todas as temperaturas altas, o fator T torna o segundo termo à direita de (6.28) o fator dominante, e temos a seguinte relação aproximada:

$$\Delta G^\circ \approx -T\,\Delta S^\circ \qquad T \text{ alta} \tag{6.30}$$

A altas temperaturas, uma reação com um ΔS° positivo tem um ΔG° negativo e os produtos são favorecidos.

Considere a quebra de uma ligação química, por exemplo, $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$. Como uma ligação é quebrada, a reação é altamente endotérmica ($\Delta H^\circ \gg 0$). Portanto, a temperaturas relativamente baixas, ΔG° é altamente positivo, e o N_2 não está significativamente dissociado a baixas temperaturas (inclusive à temperatura ambiente). Para $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$, o número de mols de gases aumenta, então esperamos que essa reação tenha um ΔS° positivo (Seção 5.10). (Os dados do Apêndice dão $\Delta S^\circ_{298} = 115$ J mol^{-1} K^{-1} para essa reação.) Assim, para temperaturas elevadas, esperamos a partir de (6.30) que ΔG° para $N_2 \rightleftharpoons 2N$ seja negativa, favorecendo a dissociação para produzir átomos.

Figura 6.4

K_P° em função de T para $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$. A escala vertical é logarítmica.

A Fig. 6.4 é uma representação gráfica de K_P° em função de T para $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$. A 1 bar, ocorre dissociação significativa apenas acima de 3500 K. O cálculo da composição do nitrogênio gasoso acima de 6000 K também tem de levar em conta a ionização do N_2 e N em $N_2^+ + e^-$ e $N^+ + e^-$, respectivamente. O cálculo da composição do ar em alta T deve levar em conta a dissociação do O_2 e do N_2, a formação de NO e a ionização das moléculas e átomos presentes. A Fig. 6.5 é a curva da composição do ar seco a 1 bar em função de T. Os dados termodinâmicos para íons gasosos e para o $e^-(g)$ podem ser encontrados nas tabelas NIST-JANAF (Seção 5.9).

6.3 DEPENDÊNCIA DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO EM RELAÇÃO À TEMPERATURA

A constante de equilíbrio K_P° dos gases ideais é uma função exclusiva da temperatura. Vamos obter sua dependência em relação à temperatura. A Eq. (6.14) dá que $\ln K_P^\circ = -\Delta G^\circ/RT$. A diferenciação com respeito a T dá

$$\frac{d \ln K_P^\circ}{dT} = \frac{\Delta G^\circ}{RT^2} - \frac{1}{RT}\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT} \tag{6.31}$$

O uso de $\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i G_{m,i}^\circ$ [Eq. (6.9)] dá

$$\frac{d}{dT}\Delta G^\circ = \frac{d}{dT}\sum_i \nu_i G_{m,i}^\circ = \sum_i \nu_i \frac{dG_{m,i}^\circ}{dT} \tag{6.32}$$

A partir de $dG_m = -S_m\,dT + V_m\,dP$, temos $(\partial G_m/\partial T)_P = -S_m$ para uma substância pura. Logo,

$$dG_{m,i}^\circ/dT = -S_{m,i}^\circ \tag{6.33}$$

O sobrescrito ° indica que a pressão do gás ideal puro i tem o valor-padrão de 1 bar. Portanto, $G_{m,i}^\circ$ depende apenas de T, e a derivada parcial se torna uma derivada ordinária. Usando (6.33) em (6.32), temos

$$\frac{d\,\Delta G^\circ}{dT} = -\sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ = -\Delta S^\circ \tag{6.34}$$

onde ΔS° é a variação de entropia-padrão da reação, Eq. (5.36). Assim, (6.31) pode ser escrita como

$$\frac{d \ln K_P^\circ}{dT} = \frac{\Delta G^\circ}{RT^2} + \frac{\Delta S^\circ}{RT} = \frac{\Delta G^\circ + T\,\Delta S^\circ}{RT^2} \tag{6.35}$$

Uma vez que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$, terminamos com

$$\frac{d \ln K_P^\circ}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \tag{6.36*}$$

Esta é a **equação de van't Hoff**. [Como $\ln K_P^\circ = -\Delta G^\circ/RT$, a Eq. (6.36) pode ser obtida da equação de Gibbs-Helmholtz (Probl. 4.13) $(\partial(G/T)/\partial T)_P = -H/T^2$.] Em (6.36), $\Delta H^\circ = \Delta H_T^\circ$ é a variação de entalpia-padrão para a reação entre gases ideais à temperatura T [Eq. (5.3)]. Quanto maior o valor de $|\Delta H^\circ|$, mais rápido a constante K_P° de equilíbrio varia com a temperatura.

O sobrescrito ° em (6.36) realmente é desnecessário, pois o H de um gás ideal é independente da pressão e da presença de outros gases ideais. Portanto, ΔH por mol de reação na mistura de gases ideais é o mesmo que ΔH°. No entanto, o S de um gás ideal depende fortemente da pressão; então, *ΔS e ΔG por mol de reação na mistura diferem muito substancialmente de ΔS° e ΔG°*.

A multiplicação de (6.36) por dT e a integração de T_1 em T_2 dá

$$d \ln K_P^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}\,dT$$

$$\ln \frac{K_P^\circ(T_2)}{K_P^\circ(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2}\,dT \tag{6.37}$$

Para avaliar a integral em (6.37), precisamos de ΔH° como uma função de T. $\Delta H^\circ(T)$ pode ser determinado pela integração de ΔC_P° (Seção 5.5). A avaliação da integral da Eq. (5.19) leva a uma equação com a forma típica (veja Exemplo 5.6 na Seção 5.5)

$$\Delta H_T^\circ = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \tag{6.38}$$

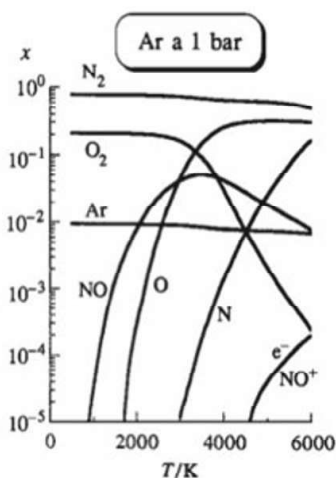



Figura 6.5

Composição em fração molar do ar seco em equilíbrio em função de T a 1 bar de pressão. O CO_2 e outros componentes menores são omitidos. A escala vertical é logarítmica. A fração molar do Ar ($x_{Ar} = n_{Ar}/n_{tot}$) diminui acima de 3000 K porque a dissociação do O_2 aumenta o número total de mols presentes. Acima de 6000 K, a formação de O^+ e N^+ torna-se significativa. A 15000 K, apenas espécies carregadas estão presentes em quantidades significativas.

onde A, B, C, D e E são constantes. A substituição de (6.38) em (6.37) permite que se determine K_P° em qualquer temperatura T_2 a partir de seu valor conhecido em T_1.

O ΔH° para reações em fase gasosa geralmente varia lentamente com T; logo, se $T_2 - T_1$ é razoavelmente pequeno, geralmente é uma boa aproximação ignorar a dependência de ΔH° em relação à temperatura. Movendo ΔH° para fora do sinal da integral em (6.37) e integrando-se, obtemos

$$\ln \frac{K_P^\circ(T_2)}{K_P^\circ(T_1)} \approx \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{6.39}$$

EXEMPLO 6.2 Variação de K_P° com T

Determine K_P° a 600 K para $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ (*a*) usando a aproximação de que ΔH° é independente de T; (*b*) usando a aproximação de que ΔC_P° é independente de T; (*c*) usando as tabelas NIST-JANAF (Seção 5.9).

(*a*) Supondo-se que ΔH° é independente de T, então a integração da equação de van't Hoff dá (6.39). Os dados do Apêndice para o $NO_2(g)$ e o $N_2O_4(g)$ dão $\Delta H_{298}^\circ = 57{,}20$ kJ/mol e $\Delta G_{298}^\circ = 4730$ J/mol. A partir de $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$, determinamos $K_{P,298}^\circ = 0{,}148$. A substituição em (6.39) dá

$$\ln \frac{K_{P,600}^\circ}{0{,}148} \approx \frac{57200 \text{ J/mol}}{8{,}314 \text{ J/ mol-K}}\left(\frac{1}{298{,}15 \text{ K}} - \frac{1}{600 \text{ K}}\right) = 11{,}609$$

$$K_{P,600}^\circ \approx 1{,}63 \times 10^4$$

(*b*) Supondo-se que ΔC_P° é independente de T, então a Eq. (5.19) dá $\Delta H^\circ(T) \approx \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ(T_1)\,(T - T_1)$. A substituição dessa equação em (6.37) dá uma equação para $\ln[K_P^\circ(T_2)/K_P^\circ(T_1)]$ que envolve $\Delta C_P^\circ(T_1)$, bem como $\Delta H^\circ(T_1)$; veja o Probl. 6.17. Os dados do Apêndice dão $\Delta C_{P,298}^\circ = -2{,}88$ J/mol-K, e a substituição na equação do Probl. 6.17 dá (Probl. 6.17) $K_{P,600}^\circ \approx 1{,}52 \times 10^4$.

(*c*) A partir das tabelas NIST-JANAF, determina-se que $\Delta G_{600}^\circ = -47{,}451$ kJ/mol, a partir do que se determina $K_{P,600}^\circ = 1{,}35 \times 10^4$.

Exercício

Encontre K_P° para $O_2(g) \rightleftharpoons 2O(g)$ a 25°C, a 1000 K e a 3000 K usando os dados do Apêndice e a aproximação de que ΔH° é independente de T. Compare com os valores nas tabelas NIST-JANAF $2{,}47 \times 10^{-20}$ a 1000 K e 0,0128 a 3000 K. (*Respostas*: $6{,}4 \times 10^{-82}$, $1{,}2 \times 10^{-20}$, 0,0027.)

Como $d(T^{-1}) = -T^{-2}\,dT$, a equação de van't Hoff (6.36) pode ser escrita como segue

$$\frac{d \ln K_P^\circ}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \tag{6.40}$$

A derivada dy/dx em um ponto x_0 em um gráfico de y em função de x é igual ao coeficiente angular (ou a inclinação) da tangente da curva de y em função de x em x_0 (Seção 1.6). Portanto, a Eq. (6.40) nos diz que o coeficiente angular de um gráfico de $\ln K_P^\circ$ em função de $1/T$ em uma determinada temperatura é igual a $-\Delta H^\circ/R$ àquela temperatura. Se ΔH° é essencialmente constante na faixa de temperatura da curva, o gráfico de $\ln K_P^\circ$ em função de $1/T$ é uma reta.

Se K_P° é conhecido em diversas temperaturas, o uso de (6.40) nos permite determinar ΔH°. Isso fornece outro método para determinar ΔH°, útil se o $\Delta_f H^\circ$ de todas as espécies não é conhecido. O ΔG_T° pode ser determinado a partir de K_P° usando $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_P^\circ(T)$. Conhecendo ΔG° e ΔH°, podemos calcular ΔS° a partir de $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$. Portanto, *a medição de K_P° em uma faixa de temperatura permite o cálculo de ΔG°, ΔH° e ΔS° da reação para temperaturas naquela faixa.*

Se $\Delta H°$ é essencialmente constante em uma faixa de temperatura, pode-se usar (6.39) para determinar $\Delta H°$ a partir de apenas dois valores de K_P° em diferentes temperaturas. Os alunos, portanto, às vezes se perguntam por que é necessário passar pela dificuldade de representar graficamente $\ln K_P^\circ$ em função de $1/T$ para diversos valores de K_P° e calcular o coeficiente angular. Há diversas razões para traçar um gráfico. Primeira, $\Delta H°$ poderia variar significativamente no intervalo de temperatura considerado, e isso será revelado pela não linearidade do gráfico. Ainda que $\Delta H°$ seja essencialmente constante, sempre existe algum erro experimental nos valores de K_P° e os pontos do gráfico mostrarão alguma dispersão em torno de uma reta. Usando todos os dados para fazer um gráfico e traçando a reta que dá o melhor ajuste aos pontos, obtém-se um valor de $\Delta H°$ mais exato do que um que seja calculado a partir de apenas dois pontos de dados.

O coeficiente angular e a interseção da melhor reta que passa pelos pontos podem ser determinados usando-se o método dos mínimos quadrados (Probl. 6.60), o que é facilmente feito em muitas calculadoras. Mesmo sendo feito um cálculo dos mínimos quadrados, ainda é útil fazer um gráfico, pois o gráfico vai mostrar se há algum desvio sistemático da linearidade devido à variação de $\Delta H°$ com a temperatura, e mostrará se algum ponto está fora da melhor reta por causa de uma tolice nas medições ou nos cálculos.

A Fig. 6.6*a* representa graficamente $\Delta H°$, $\Delta S°$, $\Delta G°$ e $R \ln K_P^\circ$ em função de T para $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Observe que (Seção 5.5) $\Delta H°$ e $\Delta S°$ variam apenas lentamente com T, exceto para T baixa, onde $\Delta S°$ tende a zero de acordo com a terceira lei. $\Delta G°$ aumenta rapidamente e quase linearmente com o aumento de T; esse aumento é devido ao fator T que multiplica $\Delta S°$ em $\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S°$. Como $\Delta H°$ é negativo, o $\ln K_P^\circ$ diminui à medida que T aumenta [Eq. (6.36)]. A velocidade de diminuição de $\ln K_P^\circ$ em relação à T diminui rapidamente à medida que T aumenta, por causa do fator $1/T^2$ em $d \ln K_P^\circ/dT = \Delta H°/RT^2$.

A temperaturas altas, $-RT \ln K_P^\circ = \Delta G° \approx -T\,\Delta S°$, então $R \ln K_P^\circ \approx \Delta S°$ no limite de T alta − observe a aproximação da curva de $R \ln K_P^\circ$ à curva de $\Delta S°$ em T alta. A baixa T, $-RT \ln K_P^\circ = \Delta G° \approx \Delta H°$, então $\ln K_P^\circ \approx -\Delta H°/RT$. Portanto, $\ln K_P^\circ$ e K_P° tendem ao infinito à medida que $T \to 0$. Os produtos $2NH_3(g)$ têm uma entalpia menor e energia interna menor (uma vez que $\Delta U° = \Delta H°$ no limite de $T = 0$) que os reagentes $N_2(g) + 3H_2(g)$, e no limite de $T = 0$ a posição de equilíbrio corresponde à completa conversão na espécie de energia baixa, os produtos. *A posição de equilíbrio em T baixa é determinada pela variação da energia interna $\Delta U°$. A posição de equilíbrio em T alta é determinada pela variação da entropia $\Delta S°$.*

A Fig. 6.6*b* representa graficamente $\ln K_P^\circ$ em função de $1/T$ para $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ na faixa de 200 a 1000 K. O gráfico mostra uma curvatura muito suave, como resultado da pequena variação de $\Delta H°$ com a temperatura.

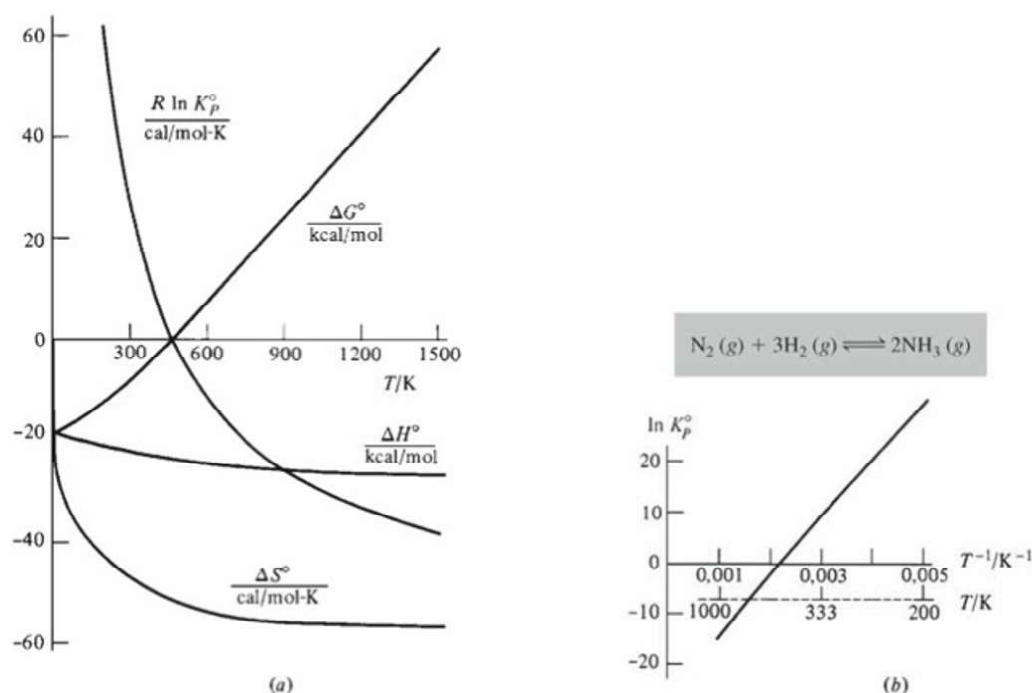



Figura 6.6

Grandezas termodinâmicas para $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. No limite $T \to 0$, $\Delta S° \to 0$.

EXEMPLO 6.3 $\Delta H°$ a partir de dados de K_P° em função de T

Use a Fig. 6.6*b* para estimar o $\Delta H°$ para $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ para temperaturas na faixa de 300 a 500 K.

Uma vez que se exige apenas uma estimativa, vamos ignorar a leve curvatura do gráfico e tratá-lo como uma reta. A reta passa por dois pontos

$$T^{-1} = 0{,}0040\ \text{K}^{-1},\ \ln K_P^\circ = 20{,}0 \quad \text{e} \quad T^{-1} = 0{,}0022\ \text{K}^{-1},\ \ln K_P^\circ = 0$$

Dessa forma, o coeficiente angular (Seção 1.6) é $(20{,}0 - 0)/(0{,}0040\ \text{K}^{-1} - 0{,}0022\ \text{K}^{-1}) = 1{,}11 \times 10^4$ K. Observe que o coeficiente angular tem unidades. A partir da Eq. (6.40), o coeficiente angular de uma curva de $\ln K_P^\circ$ em função de $1/T$ é igual a $-\Delta H°/R$, então

$$\Delta H° = -R \times \text{coeficiente angular} = -(1{,}987\ \text{cal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})(1{,}11 \times 10^4\ \text{K})$$
$$= -22\ \text{kcal/mol}$$

que está em acordo com a Fig. 6.6*a*.

Exercício

Na Fig. 6.6*a*, trace a reta tangente à curva de $R \ln K_P^\circ$ em 1200 K e, a partir do coeficiente angular dessa reta, calcule ΔH_{1200}°. (*Resposta*: -27 kcal/mol.)

6.4 CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO ENTRE GASES IDEAIS

Para uma reação entre gases ideais, uma vez que saibamos o valor de K_P° a uma dada temperatura, podemos determinar a composição de equilíbrio de qualquer mistura de reação naquela temperatura e a uma pressão ou volume específico. K_P° pode ser determinado por análise química de uma mistura simples que tenha atingido o equilíbrio à temperatura de interesse. No entanto, geralmente é mais simples determinar K_P° a partir de $\Delta G°$, usando $\Delta G° = -RT \ln K_P^\circ$. No Capítulo 5, mostramos como as medições em calorímetros (capacidades caloríficas e calores de transições de fase de substâncias puras, e calores de reação) permitem que se determine valores de $\Delta_f G_T^\circ$ para um grande número de compostos. Uma vez conhecidos esses valores, podemos calcular ΔG_T° para qualquer reação química entre esses compostos, e a partir de $\Delta G°$ obtemos K_P°.

Desse modo, a termodinâmica nos possibilita determinar K_P° para uma reação sem fazermos quaisquer medições da mistura no equilíbrio. Esse conhecimento é de valor óbvio na determinação do máximo rendimento possível do produto em uma reação química. Se ΔG_T° é muito positivo para uma reação, essa reação não será útil para produzir o produto desejado. Se ΔG_T° é negativo ou apenas ligeiramente positivo, a reação *pode* ser útil. Mesmo que a posição de equilíbrio produza quantidades substanciais de produtos, ainda temos que considerar a *velocidade* da reação (um assunto fora do escopo da termodinâmica). Frequentemente, vê-se que uma reação com um $\Delta G°$ negativo ocorre de forma extremamente lenta. Sendo assim, diversas reações diferentes podem ocorrer para um dado conjunto de reagentes, e temos então que considerar as velocidades e as constantes de equilíbrio de diversas reações simultâneas.

Agora examinamos cálculos de equilíbrio para reações entre gases ideais. Vamos nos valer de K_P° em todos os nossos cálculos. K_c° poderia também ter sido usado, mas o uso consistente de K_P° evita ter de aprender quaisquer fórmulas com K_c°. Suponhamos que a massa específica seja baixa o suficiente para permitir que a mistura de gases seja tratada como ideal.

A composição de equilíbrio de uma mistura de reação de gases ideais é uma função de T e P (ou T e V) e da composição inicial (números de mols) $n_{1,0}$, $n_{2,0}$, ... da mistura. A composição no equilíbrio está relacionada à composição inicial por uma única variável, o grau de avanço da reação ξ_{eq} no equilíbrio. Temos [Eq. (4.95)] $\Delta n_i \equiv n_{i,eq} - n_{i,0} = \nu_i \xi_{eq}$. Assim, nossa meta em cálculos do equilíbrio entre gases ideais é determinar ξ_{eq}. Fazemos isso expressando as pressões parciais de equilíbrio em K_P° em termos dos números de mols no equilíbrio $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$, onde, para simplificar, o subscrito eq foi omitido.

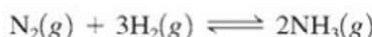
As etapas específicas para determinar a composição de equilíbrio de uma mistura de reação entre gases ideais são as seguintes:

1. Calcule ΔG_T° da reação utilizando $\Delta G_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{T,i}^\circ$ e uma tabela de valores de $\Delta_f G_T^\circ$.
2. Calcule K_P° usando $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$. [Se os dados de $\Delta_f G^\circ$ à temperatura T da reação não são disponíveis, K_P° a T pode ser estimado usando a forma (6.39) da equação de van't Hoff, que supõe ser ΔH° constante.]
3. Use a estequiometria da reação para expressar os números de mols no equilíbrio n_i em termos dos números de mols iniciais $n_{i,0}$ e do grau de avanço ξ_{eq} da reação no equilíbrio de acordo com $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi_{eq}$.
4. (*a*) Se a reação é realizada a T e P fixos, use $P_i = x_i P = (n_i/\Sigma_i n_i)P$ e a expressão para n_i da etapa 3 para expressar cada pressão parcial P_i no equilíbrio em termos de ξ_{eq}.
   (*b*) Se a reação é realizada a T e V fixos, use $P_i = n_i RT/V$ para expressar cada P_i em termos de ξ_{eq}. Assim:

$$P_i = x_i P = \frac{n_i}{n_{tot}} P \quad \text{se a } P \text{ é conhecida;} \qquad P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad \text{se } V \text{ é conhecido}$$

5. Substitua as P_i (expressas como funções de ξ_{eq}) na expressão da constante de equilíbrio $K_P^\circ = \Pi_i (P_i/P^\circ)^{\nu_i}$ e resolva para ξ_{eq}.
6. Calcule os números de mols no equilíbrio a partir de ξ_{eq} e das expressões para n_i na etapa 3.

Como exemplo, considere a reação

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

com a composição inicial de 1,0 mol de N_2, 2,0 mol de H_2 e 0,50 mol de NH_3. Para efetuar a etapa 3, seja $z \equiv \xi_{eq}$ o grau de avanço da reação no equilíbrio. Construindo uma tabela como a usada nos cálculos de equilíbrio em química geral, temos

	N_2	H_2	NH_3
Número de mols inicial	1,0	2,0	0,50
Variação	$-z$	$-3z$	$2z$
Números de mols no equilíbrio	$1{,}0 - z$	$2{,}0 - 3z$	$0{,}50 + 2z$

onde $\Delta n_i = \nu_i \xi$ [Eq. (4.95)] foi usado para calcular as variações. O número total de mols em equilíbrio é $n_{tot} = 3{,}5 - 2z$. Se P é mantido fixo, expressamos as pressões parciais no equilíbrio como $P_{N_2} = x_{N_2} P = [(1{,}0 - z)/(3{,}5 - 2z)]P$ etc., onde P é conhecido. Se V é mantido fixo, usamos $P_{N_2} = n_{N_2} RT/V = (1{,}0 - z)RT/V$ etc., onde T e V são conhecidos. Então, substituímos as expressões para as pressões parciais na expressão de K_P° (6.18) para obter uma equação com uma incógnita, o grau de avanço z da reação no equilíbrio. Em seguida, resolve-se para z e usa-se o resultado para calcular os números de mols no equilíbrio.

O grau de avanço da reação no equilíbrio pode ser positivo ou negativo. Definimos o **quociente de reação** Q_P para a reação da síntese da amônia como

$$Q_P \equiv \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} \tag{6.41}$$

onde as pressões parciais são aquelas presentes na mistura em algum instante particular, não necessariamente no equilíbrio. Se o valor inicial de Q_P é menor que K_P [Eq. (6.19)], então a reação deve ocorrer para a direita, produzindo mais produtos e aumentando Q_P até este se igualar a K_P no equilíbrio. Portanto, se $Q_P < K_P$, então $\xi_{eq} > 0$. Se $Q_P > K_P$, então $\xi_{eq} < 0$.

Para determinar os valores máximo e mínimo possíveis do grau de avanço z da reação no equilíbrio, no exemplo precedente com o NH_3, usamos a condição de que os números de mols no equilíbrio nunca podem ser negativos. A relação $1{,}0 - z > 0$ dá $z < 1{,}0$. A relação $2{,}0 - 3z > 0$ dá $z < \frac{2}{3}$. A relação $0{,}50 + 2z > 0$ dá $z > -0{,}25$. Logo, $-0{,}25 < z < 0{,}667$. A equação de K_P° tem z^4 como a mais alta potência de z (que vem de $P_{N_2} P_{H_2}^3$ no denominador), e assim tem quatro raízes. Somente uma dessas estará na faixa de $-0{,}25$ a $0{,}667$.

EXEMPLO 6.4 Composição de equilíbrio a T e P fixos

Suponha que um sistema inicialmente contenha 0,300 mol de $N_2O_4(g)$ e 0,500 mol de $NO_2(g)$ e o equilíbrio

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

é atingido a 25°C e 2,00 atm. Determine a composição no equilíbrio.

Executando a etapa 1 do esquema visto anteriormente, usamos os dados do Apêndice para obter

$$\Delta G^\circ_{298}/(\text{kJ/mol}) = 2(51{,}31) - 97{,}89 = 4{,}73$$

Para a etapa 2, temos $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$ e

$$4730 \text{ J/mol} = -(8{,}314 \text{ J/ mol-K})(298{,}1 \text{ K}) \ln K_P^\circ$$

$$\ln K_P^\circ = -1{,}908 \quad \text{e} \quad K_P^\circ = 0{,}148$$

Para a etapa 3, considere x mols de N_2O_4 reagindo para chegar ao equilíbrio. De acordo com a estequiometria, $2x$ mols de NO_2 serão formados e os números de mols no equilíbrio serão

$$n_{N_2O_4} = (0{,}300 - x) \text{ mol} \quad \text{e} \quad n_{NO_2} = (0{,}500 + 2x) \text{ mol} \tag{6.42}$$

[Observe que o grau de avanço da reação no equilíbrio é $\xi = x$ mol e as equações em (6.42) satisfazem a $n_i = n_{i,0} + \nu_i\xi$.]

Como T e P são fixos, usamos a Eq. (6.41) da etapa 4(a) para escrever

$$P_{NO_2} = x_{NO_2}P = \frac{0{,}500 + 2x}{0{,}800 + x}P, \quad P_{N_2O_4} = x_{N_2O_4}P = \frac{0{,}300 - x}{0{,}800 + x}P$$

pois $\Sigma_i n_i = (0{,}300 - x) \text{ mol} + (0{,}500 + 2x) \text{ mol} = (0{,}800 + x) \text{ mol}$.

Executando a etapa 5, temos

$$K_P^\circ = \frac{[P_{NO_2}/P^\circ]^2}{P_{N_2O_4}/P^\circ}$$

$$0{,}148 = \frac{(0{,}500 + 2x)^2(P/P^\circ)^2}{(0{,}800 + x)^2}\frac{0{,}800 + x}{(0{,}300 - x)(P/P^\circ)} = \frac{0{,}250 + 2x + 4x^2}{0{,}240 - 0{,}500x - x^2}\frac{P}{P^\circ}$$

A reação ocorre em $P = 2{,}00$ atm $= 1520$ torr e $P^\circ = 1$ bar $= 750$ torr. Desse modo, $0{,}148(P^\circ/P) = 0{,}0730$. Eliminando as frações, chegamos a

$$4{,}0730x^2 + 2{,}0365x + 0{,}2325 = 0$$

A fórmula quadrática $x = [-b \pm (b^2 - 4ac)^{1/2}]/2a$ para as soluções de $ax^2 + bx + c = 0$ dá

$$x = -0{,}324 \quad \text{e} \quad x = -0{,}176$$

O número de mols de cada substância presente em equilíbrio deve ser positivo. Assim, $n(N_2O_4) = (0{,}300 - x) \text{ mol} > 0$, e x deve ser menor que 0,300. Além disso, $n(NO_2) = (0{,}500 + 2x) \text{ mol} > 0$, e x deve ser maior que $-0{,}250$. Temos $-0{,}250 < x < 0{,}300$. A raiz $x = -0{,}324$ deve, portanto, ser descartada. Então, $x = -0{,}176$ e a etapa 6 dá

$$n(N_2O_4) = (0{,}300 - x) \text{ mol} = 0{,}476 \text{ mol}$$

$$n(NO_2) = (0{,}500 + 2x) \text{ mol} = 0{,}148 \text{ mol}$$

Exercício

Para o $O(g)$ a 4200 K, $\Delta_f G^\circ = -26{,}81$ kJ/mol. Para um sistema cuja composição inicial é 1,000 mol de $O_2(g)$, determine a composição de equilíbrio a 4200 K e 3,00 bar. (*Resposta*: 0,472 mol de O_2, 1,056 mol de O.)

EXEMPLO 6.5 Composição de equilíbrio a T e V fixos

$K_P^\circ = 6{,}51$ a 800 K para a reação entre gases ideais $2A + B \rightleftharpoons C + D$. Se 3,000 mol de A, 1,000 mol de B e 4,000 mol de C são colocados em um recipiente de 8000 cm³ a 800 K, determine os números de mols de todas as espécies no equilíbrio.

Considerando a etapa 3 do esquema precedente, supomos que x mols de B reagem para atingir o equilíbrio. Então, no equilíbrio,

$$n_B = (1 - x) \text{ mol}, \quad n_A = (3 - 2x) \text{ mol}, \quad n_C = (4 + x) \text{ mol}, \quad n_D = x \text{ mol}$$

A reação é realizada a T e V constantes. Usando $P_i = n_iRT/V$ de acordo com a etapa 4(b) e substituindo em K_P°, obtemos

$$K_P^\circ \equiv \frac{(P_C/P^\circ)(P_D/P^\circ)}{(P_A/P^\circ)^2(P_B/P^\circ)} = \frac{(n_C RT/V)(n_D RT/V)P^\circ}{(n_A RT/V)^2(n_B RT/V)} = \frac{n_C n_D}{n_A^2 n_B}\frac{VP^\circ}{RT}$$

onde $P^\circ \equiv 1$ bar. O uso de 1 atm = 760 torr, 1 bar = 750,06 torr e $R = 82{,}06$ cm³ atm mol⁻¹ K⁻¹ dá $R = 83{,}14$ cm³ bar mol⁻¹ K⁻¹. A substituição para os n_i dá

$$6{,}51 = \frac{(4 + x)x \text{ mol}^2}{(3 - 2x)^2(1 - x) \text{ mol}^3}\frac{8000 \text{ cm}^3 \text{ bar}}{(83{,}14 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(800 \text{ K})}$$

$$x^3 - 3{,}995x^2 + 5{,}269x - 2{,}250 = 0 \qquad (6.43)$$

em que dividimos pelo coeficiente de x^3. Temos uma equação cúbica para resolver. A fórmula para as raízes de uma equação cúbica é bastante complicada. Além disso, equações de grau mais alto do que o quarto grau frequentemente surgem em cálculos de equilíbrio, e não existe fórmula para as raízes de tais equações. Portanto, vamos resolver (6.43) por tentativa e erro. As exigências $n_B > 0$ e $n_D > 0$ mostram que $0 < x < 1$. Para $x = 0$, o lado esquerdo de (6.43) é igual a $-2{,}250$; para $x = 1$, o lado esquerdo é igual a 0,024. Portanto, x está muito mais próximo de 0. Supondo $x = 0{,}9$, obtemos $-0{,}015$ para o lado esquerdo. Assim, a raiz está entre 0,9 e 1,0. A interpolação dá uma estimativa de $x = 0{,}94$. Para $x = 0{,}94$, o lado esquerdo é igual a 0,003, então ainda estamos um pouco acima. Tentando $x = 0{,}93$, obtemos $-0{,}001$ para o lado esquerdo. Dessa forma, a raiz é 0,93 (até duas casas). Os números de mols no equilíbrio são, então, $n_A = 1{,}14$ mol, $n_B = 0{,}07$ mol, $n_C = 4{,}93$ mol e $n_D = 0{,}93$ mol.

Exercício

$K_P^\circ = 3{,}33$ a 400 K para a reação entre gases ideais $2R + 2S \rightleftharpoons V + W$. Se 0,400 mol de R e 0,400 mol de S são colocados em um recipiente vazio de 5,000 L a 400 K, determine os números de mols de todas as espécies no equilíbrio. (*Sugestão*: Para evitar resolver uma equação quártica, tire a raiz quadrada de ambos os lados da equação.) (*Resposta*: 0,109 mol de R, 0,109 mol de S, 0,145 mol de V, 0,145 mol de W.)

Certas calculadoras eletrônicas podem determinar automaticamente as raízes de uma equação. O uso de uma dessas calculadoras dá as raízes da Eq. (6.43) como $x = 0{,}9317\ldots$ e dois números imaginários.

Os Exemplos 6.4 e 6.5 usaram procedimentos gerais aplicáveis a todos os cálculos de equilíbrio de gases ideais. O Exemplo 6.6 considera um tipo especial de reação entre gases ideais: a isomerização.

EXEMPLO 6.6 Composição em equilíbrio na isomerização

Suponha que as reações de isomerização em fase gasosa $A \rightleftharpoons B$, $A \rightleftharpoons C$, e $B \rightleftharpoons C$ atingem o equilíbrio a uma T fixa. Expresse as frações molares de A, B e C no equilíbrio em termos de constantes de equilíbrio.

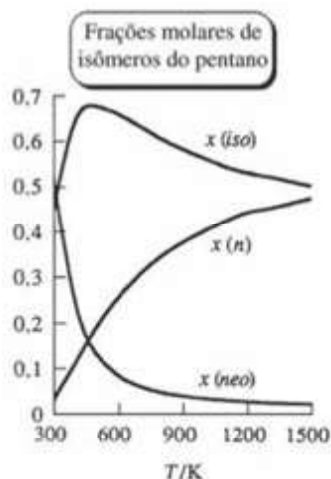



Figura 6.7

Frações molares em função de T em uma mistura em fase gasosa dos três isômeros do pentano (n-pentano, isopentano e neopentano) no equilíbrio.

Considere que $K_{B/A}$ representa K_P° para $A \rightleftharpoons B$ e $K_{C/A}$ representa K_P° para $A \rightleftharpoons C$. Temos

$$K_{B/A} = \frac{P_B/P^\circ}{P_A/P^\circ} = \frac{x_B P/P^\circ}{x_A P/P^\circ} = \frac{x_B}{x_A} \quad \text{e} \quad K_{C/A} = \frac{x_C}{x_A} \tag{6.44}$$

O somatório das frações molares é 1 e o uso de (6.44) dá

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

$$x_A + x_A K_{B/A} + x_A K_{C/A} = 1$$

$$x_A = \frac{1}{1 + K_{B/A} + K_{C/A}} \tag{6.45}$$

De $x_B = K_{B/A}x_A$ e $x_C = K_{C/A}x_A$, obtemos

$$x_B = \frac{K_{B/A}}{1 + K_{B/A} + K_{C/A}} \quad \text{e} \quad x_C = \frac{K_{C/A}}{1 + K_{B/A} + K_{C/A}} \tag{6.46}$$

Usando essas equações, determina-se (Probl. 6.35) as frações molares no equilíbrio em uma mistura em fase gasosa (supostamente ideal) de pentano, isopentano e neopentano a várias temperaturas, como as representadas na Fig. 6.7.

Exercício

Uma mistura em fase gasosa dos isômeros A, B e C contém 0,16 mol de A, 0,24 mol de B e 0,72 mol de C em equilíbrio a 300 K. Determine $K_{B/A}$ e $K_{C/A}$ a 300 K. (*Respostas*: 1,5; 4,5.)

Como a pressão-padrão P° consta da definição de K_P°, a mudança em 1982 de P° de 1 atm para 1 bar afeta ligeiramente os valores de K_P°. Veja o Probl. 6.39.

Quando $|\Delta G^\circ|$ é grande, K_P° é muito grande ou muito pequeno. Por exemplo, se $\Delta G_{298}^\circ =$ 137 kJ/mol, então $K_{P,298}^\circ = 10^{-24}$. Desse valor de K_P° poderíamos calcular que, em equilíbrio, apenas algumas moléculas ou até mesmo apenas uma pequena molécula de um produto está presente. Quando o número de moléculas de uma espécie é pequeno, a termodinâmica não é rigorosamente aplicável e o sistema mostra flutuações contínuas em torno do número de moléculas termodinamicamente previsto (Seção 3.7).

As tabelas de dados muitas vezes listam valores de $\Delta_f H^\circ$ e $\Delta_f G^\circ$ com precisão de 0,01 kJ/mol. No entanto, erros experimentais nos valores medidos de $\Delta_f H^\circ$ tipicamente vão de $\frac{1}{2}$ a 2 kJ/mol, muito embora possam ser substancialmente menores ou maiores. Um erro em ΔG_{298}° de 2 kJ/mol corresponde a um fator de 2 em K_P°. Portanto, o leitor deve considerar com precauções as constantes de equilíbrio calculadas a partir de dados termodinâmicos.

Nos exemplos anteriores, a composição de equilíbrio para um dado conjunto de condições (T e V constantes ou T e P constantes) foi calculada a partir de K_P° e da composição inicial. Para um sistema que atinge o equilíbrio enquanto T e P são constantes, a posição de equilíbrio corresponde ao mínimo de energia de Gibbs G do sistema. A Fig. 6.8 é a representação gráfica dos valores convencionais (Capítulo 5) de G, H e TS (onde $G = H - TS$) em função do grau de avanço da reação para a reação entre gases ideais $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ realizada a T e P fixos de 500 K e 4 bar com composição inicial de 1 mol de N_2 e 3 mol de H_2. No equilíbrio, $\xi_{eq} = 0{,}38$. A representação gráfica é feita com base no fato de que G, H e S da mistura de gases ideais são somatórios de contribuições de cada gás puro (Seção 6.1). Veja detalhes no Probl. 6.61.

Uso de uma Planilha Eletrônica para Resolver Equações

Pode-se utilizar uma planilha eletrônica para resolver a equação cúbica (6.43). As instruções que serão dadas são para o Excel 2003. Comece entrando com um valor inicial para x na célula A1. Como sabemos que x está entre 0 e 1, estimamos x como 0,5. Então, entre com a fórmula `=A1^3-3.995*A1^2+5.269*A1-2.250` na célula B1.

O Excel contém uma rotina denominada Solver que ajustará os valores em células especificadas pelo usuário de forma que os valores em outras células satisfaçam às condições estabelecidas pelo usuário. (Os programas correspondentes em Gnumeric e Quattro Pro são chamados Solver e Optimizer, respectivamente.) Para chamar a rotina Solver, escolha Solver no menu Ferramentas. Se você não conseguir visualizar Solver no menu Ferramentas, escolha Suplementos no menu Ferramentas, clique na caixa para Suplemento Solver e clique em OK. Se você não conseguir ver o Suplemento Solver na caixa de Suplementos, será preciso clicar em Examinar e encontrar o arquivo Solver.xla. [Para inicializar o Solver no Excel 2007, clique na aba Dados e, em seguida, em Solver. Caso não consiga visualizar o Solver na aba Dados, clique no Botão Office na esquerda superior, clique em Opções do Excel no botão, depois em Suplementos, e em Ir, próximo à caixa Gerenciar (que deverá mostrar Suplementos do Excel); na caixa de Suplementos, clique na caixa de verificação de Suplemento Solver e depois em OK.]

Na caixa de diálogo de Parâmetros do Solver que se abre, entre com B1 na caixa de Definir Célula de Destino, clique em Valor de, depois de Igual a, e entre com 0 depois de Valor de. Na caixa de Células Variáveis, entre com A1 para informar ao Excel que o número em A1 (o valor de *x*) deve variar. Para fazer o Excel resolver o problema, basta clicar em Resolver na caixa de Parâmetros do Solver. Depois de um momento, o Excel exibe a caixa de Resultados do Solver dizendo a você que ele encontrou uma solução. Clique em OK. A célula B1 agora tem um valor próximo de zero e a célula A1 tem a solução desejada 0,9317...

Se você escolher Solver no menu Ferramentas e clicar em Opções na caixa de Parâmetros do Solver, verá o valor-padrão 0,000001 na caixa de Precisão. O Excel para e declara ter encontrado uma solução quando todas as condições exigidas forem satisfeitas dentro da precisão especificada. Com a precisão-padrão, o valor de B1 será algo como 3×10^{-7}. Para verificar a exatidão da solução, uma boa ideia é mudar a Precisão de 10^{-6} para 10^{-10}, voltar a executar a rotina Solver e verificar se isso muda significativamente a resposta em A1. A seguir, restaure a precisão-padrão.

Figura 6.8

Variação de G, H e TS em função do grau de avanço ξ da reação na síntese do $NH_3(g)$ a 500 K e 4 bar para uma composição inicial de 1 mol de N_2 e 3 mol de H_2. A curva de H em função de ξ é linear. Como Δn é negativo para a reação, S diminui à medida que ξ aumenta. (Naturalmente, S_{univ} chega a um máximo quando G chega a um mínimo.)

6.5 EQUILÍBRIOS SIMULTÂNEOS

A presente seção mostra como resolver um sistema com diversas reações simultâneas entre gases ideais que têm espécies em comum. Suponha que as duas reações entre gases ideais vistas a seguir ocorram:

$$\begin{aligned}&(1)\quad CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2\\&(2)\quad CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2\end{aligned} \tag{6.47}$$

Sejam os números iniciais (0 subscrito) de mols

$$n_{0,CH_4} = 1 \text{ mol},\quad n_{0,H_2O} = 1 \text{ mol},\quad n_{0,CO_2} = 1 \text{ mol},\quad n_{0,H_2} = 1 \text{ mol},\quad n_{0,CO} = 2 \text{ mol}$$

[As reações (6.47) são industrialmente importantes na produção de hidrogênio a partir do gás natural. O inverso da reação (1) é uma das reações do processo Fischer-Tropsch que produz hidrocarbonetos e água a partir de CO e H_2 (formados a partir da reação do carvão com ar e vapor, que é um exemplo de gaseificação do carvão). Durante a Segunda Guerra Mundial, a Alemanha teve seus suprimentos de petróleo cortados e então utilizou o processo Fischer-Tropsch para produzir gasolina.]

Usando $P_i/P° = x_iP/P° = n_iP/n_{tot}P°$, obtemos que condições de equilíbrio para essas reações são:

$$K°_{P,1} = \frac{n_{CO}(n_{H_2})^3}{n_{CH_4}n_{H_2O}}\left(\frac{P}{P°n_{tot}}\right)^2, \qquad K°_{P,2} = \frac{n_{CO_2}(n_{H_2})^4}{n_{CH_4}(n_{H_2O})^2}\left(\frac{P}{P°n_{tot}}\right)^2 \tag{6.48}$$

Com equilíbrios simultâneos, frequentemente é mais simples usar as condições de conservação da matéria para cada elemento em vez de usar os graus de avanço das reações. O número de mols de cada elemento é:

$$n_C = n_{CH_4} + n_{CO_2} + n_{CO},\quad n_H = 4n_{CH_4} + 2n_{H_2O} + 2n_{H_2},\quad n_O = n_{H_2O} + 2n_{CO_2} + n_{CO}$$

Usando a composição inicial, temos $n_C = 1 + 1 + 2 = 4$, $n_H = 8$ e $n_O = 5$ durante toda a reação. A 900 K, os dados de $\Delta_f G^\circ$ nas tabelas NIST-JANAF (Seção 5.9) dão as constantes de equilíbrio para as reações como $K^\circ_{P,1} = 1{,}30$ e $K^\circ_{P,2} = 2{,}99$. Vamos determinar a composição de equilíbrio a uma pressão constante de 0,01 bar. Temos cinco incógnitas, os números de mols de cada uma das cinco espécies nas reações. As cinco equações a serem satisfeitas são as duas condições de equilíbrio e as três condições de conservação dos mols para cada elemento.

Programas de computação algébrica tais como o Mathcad, Scientific Notebook, Maple e Mathematica podem ser utilizados para resolver as equações. Vamos nos valer da planilha do Excel para fazer isso. (Também poderiam ser usados o Gnumeric ou o Quattro Pro.) A configuração inicial da planilha eletrônica está ilustrada na Fig. 6.9*a*. As reações entram nas células B1 e B2. Os números iniciais de mols entram nas células B5 a F5. É preciso uma estimativa inicial para a composição de equilíbrio. Usamos a composição inicial como nossa estimativa inicial e entramos com ela nas células B6 a F6. A célula G6 conterá n_{tot} no equilíbrio. Para produzir esse número, entramos com a fórmula `=SUM(B6:F6)` na célula G6. A função `=SUM(B6:F6)` soma os números nas células B6 a F6. (Os dois pontos representam uma faixa de células.)

Para obter a configuração inicial da planilha, entre com dados, identificadores e fórmulas conforme mostra a Fig. 6.9*b*. A planilha aparecerá conforme a Fig. 6.9*a*. As células B10, C10 e D10 contêm os mols iniciais dos elementos. As células F11 e G11 contêm as constantes de equilíbrio calculadas a partir dos valores dos números de mols em equilíbrio a cada momento e $P/n_{tot}P^\circ$ usando as equações em (6.48). As células B12, C12 e D12 contêm os erros relativos dos números de mols de cada elemento, e as células F12 e G12 contêm os erros relativos das constantes de equilíbrio calculadas. Certifique-se de que entendeu todas as fórmulas da Fig. 6.9*b*. Para resolver o problema, será preciso fazer com que as células B12, C12, D12, F12 e G12 difiram desprezivelmente de zero.

	A	B	C	D	E	F	G
1		CH4+H2O=CO+3H2		K1=	1,3	T/K=	900
2		CH4+2H2O=CO2+4H2		K2=	2,99	P/bar=	0,01
3							
4		CH4	H2O	CO2	H2	CO	
5	mols inicial	1	1	1	1	2	ntot
6	mols em eq.	1	1	1	1	2	6
7							(P/bar)/ntot
8							0,0016667
9		carbono	hidrogênio	oxigênio			
10	inicial	4	8	5		K1calc	K2calc
11	equilíbrio	4	8	5		5,556E-06	2,778E-06
12	erro relativo	0	0	0	erro relativo	-0,9999957	-0,9999991

(*a*)

	B	C	D	E	F	G
4	CH4	H2O	CO2	H2	CO	
5	1	1	1	1	2	ntot
6	1	1	1	1	2	=SUM(B6:F6)
7						(P/bar)/ntot
8						=G2/G6
9	carbono	hidrogênio	oxigênio			
10	=B5+D5+F5	=4*B5+2*C5+2*E5	=C5+2*D5+F5		K1calc	K2calc
11	=B6+D6+F6	=4*B6+2*C6+2*E6	=C6+2*D6+F6		=G8^2*F6*E6^3/(C6*B6)	=G8^2*D6*E6^4/(B6*C6^2)
12	=(B11-B10)/B10	=(C11-C10)/C10	=(D11-D10)/D10	erro relativo	=(F11-E1)/E1	=(G11-E2)/E2

(*b*)

Figura 6.9

Configuração inicial da planilha do Excel para determinar a composição de equilíbrio do sistema de reação (6.47) a 900 K e uma pressão especificada. (*a*) Visualização dos valores (visualização-padrão). (*b*) Visualização da fórmula em uma parte da planilha eletrônica.

Vamos usar a rotina Solver (Seção 6.4) do Excel para fazer isso. (O Mathcad tem o que é chamado de bloco de solução para resolver um sistema de equações simultâneas sujeitas a restrições especificadas. O Maple V tem a função fsolve que resolverá equações simultâneas para raízes que ficam dentro de faixas especificadas; o Mathematica tem a função FindRoot.)

Após configurar a planilha Excel como nas Figs. 6.9*a* e 6.9*b*, escolha Solver no menu Ferramentas (ou na aba Dados no Excel 2007). Na caixa de diálogo de Parâmetros do Solver, entre com F12 na caixa de Definir célula de destino, clique em Valor de depois de Igual a e entre com `0` após Igual a. Na caixa Células variáveis entre com `B6:F6` para dizer ao Excel que os números nessas cinco células (os números de mols de equilíbrio) devem ser variados. Para entrar com as condições restantes a serem satisfeitas, clique em Adicionar abaixo de Submeter às restrições. Na caixa de Adicionar restrição que se abre, entre com `G12` na Referência de célula, escolha = na lista em cascata no meio, e entre com `0` à direita. Clique em Adicionar. Em seguida, entre com `B12:D12` sob Referência de célula, escolha =, e entre com `0` à direita. Com isso especificamos as cinco condições a serem satisfeitas, mas é também desejável dar ao Excel alguma direção acerca dos números de mols desconhecidos. Esses números não podem ser negativos ou zero, então exigiremos que eles sejam maiores que algum número muito pequeno, digamos, 10^{-14}. Portanto, entre com `B6:F6` em Referência de célula na caixa de Adicionar restrição, escolha `>=`, e entre com `1E-14` à direita. Então, clique em OK para fechar a caixa de Adicionar restrição. Na caixa de Parâmetros do Solver, vamos ver as restrições enumeradas. (O sinal `$` pode ser ignorado.)

Agora, clique em Resolver na caixa de Parâmetros do Solver. Quando o Excel exibir a caixa de Resultados do Solver informando a você que ele encontrou uma solução, clique em OK. A planilha terá a aparência como da Fig. 6.10. A solução desejada é mostrada nas células B6 a F6. Os erros relativos em F12 e G12 são menores que 10^{-6}, que é o valor-padrão do parâmetro de Precisão no Excel.

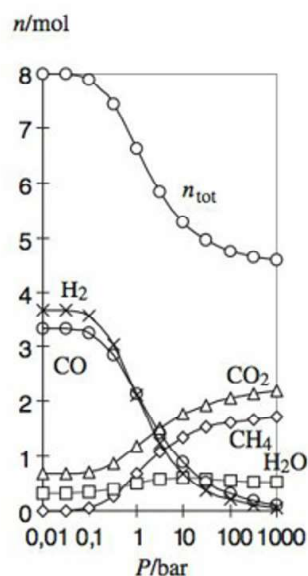
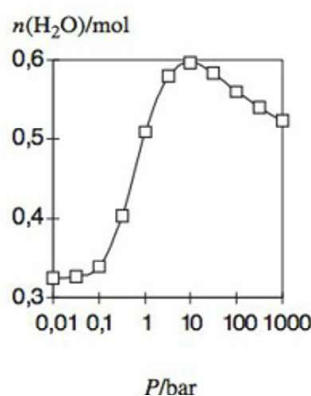
Para salvar os resultados, selecione as células B6 a G6 arrastando-as com o mouse, escolha Copiar no menu Editar, clique na célula B15, e escolha Colar no menu Editar para colar os resultados nas células B15 a G15. Além disso, entre com o valor de pressão 0,01 em A15 e na fileira 14 coloque os identificadores para os dados. (No Excel 2007, escolha Copiar e Colar na aba Início.)

Agora vamos mudar a pressão para 0,1 bar e refazer o cálculo. Entre com 0,1 na célula G2. Observe que isso muda o valor na célula G8, cuja fórmula (Fig. 6.9*b*) depende de G2, e muda os valores em F11, F12, G11 e G12. Agora escolha Solver no menu Ferramentas (ou na aba Dados no Excel 2007) e clique em Resolver. O Solver, então, dá a solução na nova pressão. Podemos copiar e colar essa solução em B16 a G16. Após mais algumas execuções, temos uma tabela de dados de composição em função de P que pode ser representada graficamente.

Para fazer o gráfico, primeiramente selecione o bloco de dados a ser representado graficamente arrastando com o mouse. Em seguida, escolha Gráfico no menu Inserir ou clique no botão Gráfico na Barra de ferramentas. Na série de caixas que se segue, escolha XY (Dispersão) como o tipo de gráfico, pontos de dados ligados por linhas suavizadas como o subtipo e ative Colunas em Séries. (No Excel 2007, após selecionar os dados, clique na aba Inserir;

	A	B	C	D	E	F	G
1		CH4+H2O=CO+3H2		K1=	1,3	T/K=	900
2		CH4+2H2O=CO2+4H2		K2=	2,99	P/bar=	0,01
3							
4		CH4	H2O	CO2	H2	CO	
5	mols inicial	1	1	1	1	2	ntot
6	mols em eq.	0,0006101	0,3248051	0,675805	3,6739747	3,3235849	7,9987798
7							(P/bar)/ntot
8							0,0012502
9		carbono	hidrogênio	oxigênio			
10	inicial	4	8	5		K1calc	K2calc
11	equilíbrio	4	8	5		1,2999999	2,9899998
12	erro relativo	0	0	0	erro relativo	-1,06E-07	-7,62E-08

Figura 6.10

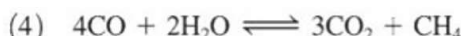
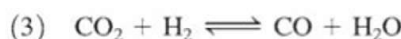
Planilha eletrônica da Fig. 6.9 após execução do Solver para tornar os erros relativos próximos de zero.

então, clique em Dispersão, e em seguida escolha o subtipo de gráfico para pontos de dados ligados por linhas suavizadas.) A Fig. 6.11*a* mostra a composição em função da pressão. O eixo horizontal foi tornado logarítmico primeiramente selecionando o gráfico, clicando nele com o mouse, e então clicando duas vezes no eixo dos *x* para abrir a caixa de Formatar Eixos, selecionando a aba Escala e clicando na caixa de escala Logarítmica. (No Excel 2007, clique no número abaixo do eixo horizontal. Clique na aba Formatar, clique em Seleção de Formatos, depois em Opções de Eixo, se já não tiver sido selecionada. Clique na caixa de verificação de escala Logarítmica.) A Fig. 6.11*b* mostra n_{H_2O} em função de P. A surpreendente aparência da Fig. 6.11*b* é discutida na Seção 6.6.

O Excel contém um programa chamado Visual Basic for Applications (VBA), que possibilita automatizar a variação da pressão em uma faixa de valores, executando o Solver para cada valor e copiando e colando os resultados.

O Solver não tem garantia de encontrar uma solução. Se nossas hipóteses iniciais para a composição forem muito diferentes dos valores de equilíbrio, o Solver pode ir na direção errada e será incapaz de encontrar a solução correta. Se queremos calcular a composição a pressões que variam de 0,01 a 1000 bar, o Solver tem melhor chance de ser bem-sucedido se fizermos todos os cálculos em ordem crescente de pressão, usando os resultados da pressão anteriores como a hipótese inicial para a nova composição de equilíbrio, em vez de pular de galho em galho. Se o Solver não encontrar uma solução, tente um conjunto de valores iniciais diferentes para a composição de equilíbrio.

Em um sistema com duas ou mais reações, o conjunto de reações que se pode trabalhar não é único. Por exemplo, nesse sistema, no lugar das reações (1) e (2) em (6.47), poderíamos usar as reações

$$(3)\quad CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

$$(4)\quad 4CO + 2H_2O \rightleftharpoons 3CO_2 + CH_4$$

onde, se R_1, R_2, R_3 e R_4 representam as reações, temos $R_3 = R_1 - R_2$ e $R_4 = 3R_2 - 4R_1$. O uso de (3) e (4) em vez de (1) e (2) dará a mesma composição de equilíbrio. Na determinação da composição de equilíbrio de um sistema com equilíbrios múltiplos, lida-se apenas com **reações independentes**, em que a palavra independente significa que nenhuma reação do conjunto de reações pode ser escrita como uma combinação das outras reações do conjunto. Um método para determinar o número de reações independentes a partir da espécie química presente no sistema é dado na Seção 4.16 de *Denbigh*.

(*a*)

(*b*)

Figura 6.11

Gráficos do Excel para a composição de equilíbrio do sistema de reações da Fig. 6.9 em função da pressão. (A mistura de gases é supostamente ideal, que é uma aproximação mais fraca a pressão elevada.)

6.6 DESLOCAMENTOS NO EQUILÍBRIO DE REAÇÕES ENTRE GASES IDEAIS

Se ocorre a modificação de T, P, ou da composição de uma mistura de gases ideais em equilíbrio, a posição do equilíbrio pode se deslocar. Agora examinamos a direção de tais deslocamentos.

Para ajudar a calcular a direção do deslocamento do equilíbrio, definimos o **quociente de reação** Q_P para a reação $0 \rightarrow \Sigma_i \nu_i\mu_i$ em algum instante do tempo como

$$Q_P \equiv \prod_i (P_i)^{\nu_i} \tag{6.49}$$

onde P_i é a pressão parcial do gás i no sistema em um instante particular e o sistema não está necessariamente em equilíbrio. Imaginamos que a mudança no sistema em equilíbrio é feita instantaneamente, de modo que o sistema não tem nenhum tempo para reagir enquanto a mudança está sendo feita. Então, comparamos o valor de Q_P no instante após a mudança ser feita com o valor de K_P. Se $Q_P < K_P$, a posição do equilíbrio se deslocará para a direita de forma a produzir mais produtos (o que aparece no numerador de Q_P) e Q_P aumentará até ficar igual a K_P na nova posição em equilíbrio. Se encontramos $Q_P = K_P$, então o sistema está em equilíbrio depois da mudança e ela não produziu nenhum deslocamento na posição do equilíbrio. Se $Q_P > K_P$, o equilíbrio se desloca para a esquerda. Alternativamente, podemos comparar K_P° com $Q_P^\circ \equiv \Pi_i (P_i / P^\circ)^{\nu_i}$.

Variação Isobárica da Temperatura

Suponha que alteramos T, mantendo P constante. Como $d \ln y = (1/y)dy$, a Eq. (6.36) dá $dK_P^\circ/dT = K_P^\circ \Delta H^\circ/RT^2$. Como K_P° e RT^2 são positivos, o sinal de dK_P°/dT é o mesmo sinal de ΔH°.

Se ΔH° é positivo, então dK_P°/dT é positivo; para um aumento da temperatura ($dT > 0$), dK_P° é, então, positivo, e K_P° aumenta. Uma vez que $P_i = x_i P$, e P é mantido constante durante a variação de T, no instante após T aumentar, mas antes de ocorrer qualquer deslocamento da composição, todas as pressões parciais ficam inalteradas e Q_P° fica inalterado. Portanto, no instante após o aumento da temperatura, temos $K_P^\circ > Q_P^\circ$ e o equilíbrio deve se deslocar para a direita, aumentando Q_P°. Desse modo, para uma reação endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$), um aumento da temperatura à pressão constante deslocará o equilíbrio para a direita.

Se ΔH° é negativo (uma reação exotérmica), então dK_P°/dT é negativo e um dT positivo dá um dK_P° negativo. Um aumento isobárico da temperatura desloca o equilíbrio para a esquerda para uma reação exotérmica.

Esses resultados podem ser resumidos na regra de que *um aumento de T a P constante, em um sistema fechado, desloca o equilíbrio na direção em que o sistema absorve calor das vizinhanças*. Portanto, para uma reação endotérmica, o equilíbrio desloca-se para a direita à medida que T aumenta.

Variação Isotérmica da Pressão

Considere a reação entre gases ideais $A \rightleftharpoons 2B$. Imagine o equilíbrio estabelecido, e suponha que, então, dobramos a pressão, a T constante, comprimindo isotermicamente a mistura até metade de seu volume original; posteriormente, P é mantido constante em seu novo valor. A constante de equilíbrio K_P fica inalterada, pois T fica inalterado. Como $P_i = x_i P$, essa duplicação de P duplica P_A e duplica P_B (antes de ocorrer qualquer deslocamento no equilíbrio). Isso quadruplica o numerador de $Q_P \equiv P_B^2/P_A$ e duplica seu denominador; assim, Q_P é duplicado. Antes de a pressão aumentar, Q_P era igual a K_P, mas, depois do aumento da pressão, Q_P aumentou e é maior que K_P. O sistema já não está em equilíbrio, e Q_P terá de diminuir para restaurá-lo. $Q_P \equiv P_B^2/P_A$ diminui quando o equilíbrio se desloca para a esquerda, diminuindo P_B e aumentado P_A. Sendo assim, um aumento isotérmico da pressão desloca o equilíbrio em fase gasosa $A \rightleftharpoons 2B$ para a esquerda, o lado com menos mols na reação balanceada.

Generalizando para a reação entre gases ideais $aA + bB + \ldots \rightleftharpoons eE + fF \ldots$, vemos que se o total de mols $e + f + \ldots$, à direita, for maior que o total de mols $a + b + \ldots$, à esquerda, um aumento isotérmico da pressão aumentará o numerador do quociente de reação

$$Q_P \equiv \frac{P_E^e P_F^f \cdots}{P_A^a P_B^b \cdots} = \frac{x_E^e x_F^f \cdots}{x_A^a x_B^b \cdots} \frac{P^{e+f+\cdots}}{P^{a+b+\cdots}}$$

mais que o denominador e, portanto, deslocará o equilíbrio para a esquerda (o lado com menos mols), reduzindo Q_P em K_P. Se $e + f + \ldots$ é menor que $a + b + \ldots$, um aumento da pressão desloca o equilíbrio para a direita. Se $e + f + \ldots$ é igual a $a + b + \ldots$, um aumento da pressão não tem nenhum efeito em Q_P e não desloca o equilíbrio. Como o volume do sistema é proporcional ao número de mols de gás presentes, temos a regra de que *um aumento de P a T constante, em um sistema fechado, desloca o equilíbrio na direção em que o volume do sistema diminui.*

Muito embora K_P dependa exclusivamente de T, a composição em equilíbrio de uma mistura de reação entre gases ideais depende *tanto de T quanto de P*, exceto para reações em que $\Delta n = 0$. A Fig. 6.12 é o gráfico do grau de avanço da reação no equilíbrio em função de T em três pressões para $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, supondo-se comportamento de gás ideal.

As regras em itálico para deslocamentos produzidos por uma variação isotérmica da pressão e por uma variação isobárica da temperatura constituem o *princípio de Le Châtelier*. A validade dessas duas regras pode ser comprovada para qualquer reação, não apenas para reações entre gases ideais (veja *Kirkwood e Oppenheim*, p. 108-109).

Figura 6.12

Grau de avanço da reação no equilíbrio em função de T em diversas pressões para a reação da síntese da amônia com uma composição inicial de 1 mol de N_2 e 3 mol de H_2. Um aumento da pressão a T fixo aumenta o rendimento de NH_3.

Adição Isocórica de Gás Inerte

Suponha que adicionamos um gás inerte a uma mistura em equilíbrio, mantendo V e T constantes. Como $P_i = n_i RT/V$, a pressão parcial de cada gás que participa da reação fica inalte-

rada pela adição de um gás inerte. Portanto, o quociente de reação $Q_P \equiv \Pi_i P_i^{\nu_i}$ não é afetado e permanece igual a K_P. Assim, não há nenhum deslocamento do equilíbrio de gases ideais pela adição isotérmica e isocórica de um gás inerte. Isso faz sentido porque, na ausência de interações intermoleculares, os gases ideais em reação não têm como saber se há ou não algum gás inerte presente.

Adição de um Gás Reagente

Suponha que para a reação $A + B \rightleftharpoons 2C + D$ adicionamos uma quantidade de A a uma mistura em equilíbrio de A, B, C e D enquanto mantemos T e V constantes. Uma vez que $P_i = n_iRT/V$, essa adição aumenta P_A e não varia as outras pressões parciais. Como P_A aparece no denominador do quociente de reação (6.49) (ν_A é negativo), a adição de A, a T e V constantes, torna Q_P menor que K_P. O equilíbrio deve, então, se deslocar para a direita para aumentar o numerador de Q_P e tornar Q_P igual a K_P novamente. Portanto, a adição de A, a T e V constantes, desloca o equilíbrio para a direita, consumindo, daí, parte do A adicionado. De forma semelhante, a adição de um produto de reação, a T e V constantes, desloca o equilíbrio para a esquerda, consumindo, daí, parte da substância adicionada. A remoção de parte de um produto de reação de uma mistura mantida a T e V constantes desloca o equilíbrio para a direita, produzindo mais produto.

Poder-se-ia pensar que as mesmas conclusões se aplicam à adição de um reagente mantendo T e P constantes. Todavia, surpreendentemente, há circunstâncias em que a adição de um reagente, a T e P constantes, deslocará o equilíbrio de forma a produzir mais da espécie adicionada. Por exemplo, considere o equilíbrio entre gases ideais $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. Suponha que seja estabelecido o equilíbrio em uma condição de T e P para a qual K_x [Eq. (6.26)] é 8,33; $K_x = 8{,}33 = [x(NH_3)]^2/x(N_2)[x(H_2)]^3$. Sejam os números de mols $n(N_2) = 3{,}00$ mol, $n(H_2) = 1{,}00$ mol e $n(NH_3) = 1{,}00$ mol presentes nessa condição de T e P. Definindo Q_x como $Q_x \equiv \Pi_i(x_i)^{\nu_i}$, determinamos que, para esses números de mols, $Q_x = (0{,}2)^2/0{,}6(0{,}2)^3 = 8{,}33$. Como $Q_x = K_x$, o sistema está em equilíbrio. Agora, mantendo T e P constantes, adicionamos 0,1 mol de N_2. Como T e P são constantes, K_x ainda é 8,33. Depois de o N_2 ser adicionado, mas antes que ocorra qualquer deslocamento do equilíbrio, temos

$$Q_x = \frac{(1/5{,}1)^2}{(3{,}1/5{,}1)(1/5{,}1)^3} = 8{,}39$$

Q_x agora excede K_x, e o equilíbrio deve, portanto, se deslocar para a esquerda para reduzir Q_x a 8,33; esse deslocamento produz mais N_2. A adição de N_2 nessas condições desloca o equilíbrio, produzindo mais N_2. Ainda que a adição de N_2 aumente $x(N_2)$, ela diminui $x(H_2)$ [e $x(NH_3)$], e o fato de $x(H_2)$ ser elevado ao cubo no denominador supera o aumento de $x(N_2)$ e a diminuição de $x(NH_3)$. Portanto, nesse caso, Q_x aumenta mediante a adição de N_2. Para as condições gerais nas quais a adição de um reagente, a T e P constantes, desloca o equilíbrio produzindo mais da espécie adicionada, veja o Probl. 6.50. Nessa discussão, supusemos que Q_x sempre diminui quando a reação se desloca para a esquerda, e aumenta quando a reação se desloca para a direita. Para uma prova disso, veja L. Katz, *J. Chem. Educ.*, **38**, 375 (1961).

Muitas vezes se afirma que o princípio de Le Châtelier é o seguinte: Em um sistema em equilíbrio, uma alteração de uma das variáveis que determina o equilíbrio deslocará o mesmo na direção que se contrapõe à alteração daquela variável. O exemplo que acabamos de dar mostra que a afirmativa é *falsa*. Uma alteração de uma variável pode ou não deslocar o equilíbrio em uma direção que se contrapõe à alteração.

Alguns defensores da formulação de "alteração contraposta" do princípio de Le Châtelier reivindicam que se o princípio é restrito a variáveis intensivas (tais como temperatura, pressão e fração molar), ele é válido. No exemplo do NH_3 que acabamos de ver, ainda que o equilíbrio se desloque produzindo mais N_2, quando o N_2 é adicionado, a T e P constantes, esse deslocamento realmente diminui a fração molar do N_2. [Depois de o N_2 ser adicionado, mas antes de ocorrer o deslocamento, temos $n(N_2) = 3{,}1$; $n(H_2) = 1$; $n(NH_3) = 1$; $n_{tot} = 5{,}1$ e $x(N_2) = 0{,}607843$. Quando o equilíbrio se desloca, vê-se (Probl. 6.51) $\xi = -0{,}0005438$; $n(N_2) = 3{,}1 - \xi = 3{,}1005438$; $n_{tot} = 5{,}1 - 2\xi = 5{,}1010876$ e $x(N_2) = 0{,}607820 < 0{,}607843$.] No entanto, considere um sistema em equilíbrio com $n(N_2) = 2$ mol; $n(H_2) = 4$ mol e $n(NH_3) =$

4 mol. Aqui, $K_x = (0,4)^2/0,2(0,4)^3 = 12,5$. Agora, suponha que adicionamos 10 mol de N_2, a T e P constantes, dando um sistema com $n(N_2) = 12$ mol; $x(N_2) = 0,6$; $x(H_2) = 0,2 = x(NH_3)$ e $Q_x = 8,33...$ Quando ocorre o deslocamento para o novo equilíbrio, observa-se (Probl. 6.51) $\xi = 0,12608$; $n(N_2) = 11,8739$; $n(H_2) = 3,62175$; $n(NH_3) = 4,2522$; $n_{tot} = 19,7478$ e $x(N_2) = 0,6013 > 0,6$. Assim, a adição de N_2 a esse sistema, a T e P constantes, produz um deslocamento que aumenta ainda mais a variável intensiva $x(N_2)$. Portanto, o princípio de Le Châtelier pode falhar mesmo quando restrito a variáveis intensivas. [Essas falhas tiveram destaque em K. Posthumus, *Rec. Trav. Chim.*, **52**, 25 (1933); **53**, 308 (1933).]

Se a afirmativa da "alteração contraposta" de Le Châtelier é cuidadosamente formulada e restrita a alterações em variáveis intensivas que ocorrem por variações infinitesimais do sistema e subsequentes deslocamentos do equilíbrio, então ela é válida [veja J. de Heer, *J. Chem. Educ.*, **34**, 375 (1957); M. Hillert, *J. Phase Equilib.*, **16**, 403 (1995); Z.-K. Liu *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, **121**, 167 (1996)], mas as variações no mundo real sempre são finitas em vez de infinitesimais.

Deslocamentos em Sistemas com Mais de Uma Reação

Predizer o efeito de uma mudança, tal como um aumento isotérmico da pressão, em um sistema com mais de uma reação é complicado. Cada uma das reações em (6.47) tem mais mols de produtos do que reagentes, e poderíamos, portanto, esperar que um aumento isotérmico da pressão em um sistema com essas duas reações em equilíbrio sempre deslocasse ambas as reações (1) e (2) em (6.47) para a esquerda, o lado com menos mols. Assim, seria de se esperar que um aumento isotérmico da pressão sempre aumentasse o número de mols do vapor d'água presente em equilíbrio. No entanto, a Fig. 6.11*b* mostra que, acima de 10 bar, um aumento de P a 900 K *diminuirá* a quantidade em equilíbrio de vapor d'água. (Observe, no entanto, na Fig. 6.11*a* que um aumento isotérmico de P sempre diminui o n_{tot}.)

Observa-se (Probl. 6.52) que um aumento de P de 10 bar para 30 bar a 900 K desloca a reação (1) para a esquerda e a reação (2) para a direita, o lado com número maior de mols do gás. E quanto ao raciocínio na subseção de Variação Isotérmica da Pressão, que previu um deslocamento para o lado com o número menor de mols? A resposta é que aquele raciocínio supôs que o sistema tivesse apenas uma reação. Quando duas reações com espécies em comum estão presentes, as duas reações influenciam uma à outra, e a situação é complexa e não facilmente analisada simplesmente olhando a estequiometria das reações. (Veja também o Probl. 6.46, onde se mostra que o grau de avanço de uma reação depende da escolha da segunda reação.) No entanto, pode ser provado que independentemente de quantas reações ocorram no sistema de gases ideais, um aumento isotérmico da pressão sempre produzirá um deslocamento na direção do n_{tot} menor e V menor.

Outros deslocamentos bizarros em sistemas com diversas reações (por exemplo, a diluição que leva à precipitação) são discutidos nas referências dadas em I. Nagypál *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, **70**, 583 (1998).

6.7 RESUMO

O potencial químico do gás i na pressão parcial P_i em uma mistura de gases ideais é $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (P_i/P^\circ)$, onde $\mu_i^\circ(T)$, o potencial químico de i no estado-padrão, é igual a $G^\circ_{m,i}(T)$, a energia de Gibbs molar do gás puro i a $P^\circ \equiv 1$ bar e T.

Para a reação entre gases ideais $0 \rightleftharpoons \Sigma_i \nu_i A_i$, o uso dessa expressão para μ_i na condição de equilíbrio $\Sigma_i \nu_i\mu_i = 0$ leva a $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$, onde $\Delta G^\circ \equiv \Sigma_i \nu_i\mu_i^\circ$ e a constante de equilíbrio-padrão $K_P^\circ = \Pi_i(P_{i,eq}/P^\circ)^{\nu_i}$ é uma função apenas de T. A dependência que a constante de equilíbrio-padrão tem em relação à temperatura é dada por $d \ln K_P^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$.

A composição em equilíbrio de uma mistura de gases ideais a uma T dada com um valor conhecido de K_P° é determinada pelo uso da relação $\Delta n_i = \nu_i\xi$ (onde ξ é o grau de avanço, desconhecido, da reação em equilíbrio), para relacionar os números de mols em equilíbrio com os números iniciais de mols, e usando ou $P_i = x_iP = (n_i/n_{tot})P$, se P é conhecido, ou $P_i = n_iRT/V$, se V é conhecido, para expressar as pressões parciais em termos dos números de mols. A seguir, as expressões para as pressões parciais (que contêm somente a única incógnita ξ) são substituídas na expressão de K_P°.

Quando é feita uma mudança no sistema de reação em equilíbrio, a direção do deslocamento necessário para restaurar o equilíbrio é determinada por comparação entre os valores de Q_P° e K_P°. Se $Q_P^\circ > K_P^\circ$, então o equilíbrio se deslocará para a esquerda; se $Q_P^\circ < K_P^\circ$, o equilíbrio se deslocará para a direita.

Tipos importantes de cálculos de equilíbrio de gases ideais tratados no presente capítulo incluem:

- Cálculo de K_P° e ΔG° a partir da composição observada em equilíbrio.
- Cálculo de K_P° a partir de ΔG° usando $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$.
- Cálculo da composição de equilíbrio a partir de K_P° e da composição inicial para condições de T e P constantes e T e V constantes.
- Cálculo de K_P° a T_2 a partir de K_P° a T_1 usando $d \ln K_P^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$.
- Cálculo de ΔH°, ΔG° e ΔS° para uma reação a partir de dados de K_P° em função de T usando $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$ para obter ΔG°, $d \ln K_P^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$ para obter ΔH°, e $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ para obter ΔS°.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Denbigh, cap. 4; *Zemansky e Dittman*, cap. 15; *de Heer*, caps. 19 e 20.

PROBLEMAS

Seção 6.1

6.1 Use $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$ para calcular ΔG quando a pressão de 3,00 mols de um gás ideal puro sofre diminuição isotérmica de 2,00 bar para 1,00 bar a 400 K.

6.2 Verdadeiro ou falso? (*a*) O potencial químico do gás ideal i em uma mistura de gases ideais à temperatura T e pressão parcial P_i é igual ao potencial químico do gás puro i à temperatura T e pressão P_i. (*b*) O μ de um gás ideal puro tende a $-\infty$ à medida que $P \to 0$ e tende a $+\infty$ à medida que $P \to \infty$. (*c*) A entropia de uma mistura dos gases N_2 e O_2 (supostamente ideais) é igual ao somatório das entropias dos gases puros, cada qual à mesma temperatura e volume que a mistura.

Seção 6.2

6.3 Para a reação em fase gasosa $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$, as frações molares observadas para uma certa mistura em equilíbrio a 1000 K e 1767 torr são $x_{SO_2} = 0{,}310$, $x_{SO_2} = 0{,}250$ e $x_{SO_3} = 0{,}440$. (*a*) Determine K_P° e ΔG° a 1000 K, supondo gases ideais. (*b*) Determine K_P a 1000 K. (*c*) Determine K_c° a 1000 K.

6.4 Um pesquisador coloca 15,0 mmol de A e 18,0 mmol de B em um recipiente. O recipiente é aquecido até 600 K, e o equilíbrio em fase gasosa $A + B \rightleftharpoons 2C + 3D$ é estabelecido. Observa-se que a mistura em equilíbrio tem pressão de 1085 torr e contém 10,0 mmol de C. Determine K_P° e ΔG° a 600 K, supondo gases ideais.

6.5 Um recipiente de 1055 cm³ foi esvaziado, e 0,01031 mol de NO e 0,00440 mol de Br_2 foram colocados no mesmo; o equilíbrio $2NO(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2NOBr(g)$ foi estabelecido a 323,7 K, e a pressão final foi medida como 231,2 torr. Determine K_P° e ΔG° a 323,7 K, supondo gases ideais. (*Sugestão*: Calcule n_{tot}.)

6.6 A reação $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$ tem $K_P^\circ = 3 \times 10^{-6}$ a 4000 K. Uma certa mistura de gases a 4000 K tem pressões parciais $P_{N_2} = 720$ torr, $P_N = 0{,}12$ torr e $P_{He} = 320$ torr. A mistura está em equilíbrio? Caso contrário, a quantidade de N(*g*) aumentará ou diminuirá à medida que o sistema avançar para o equilíbrio a 4000 K em um volume fixo?

6.7 Deduza a Eq. (6.27) que relaciona K_x e K_P°.

6.8 Avalie $\Pi_{j=1}^{4}\, j(j+1)$.

6.9 Utilize os dados do Apêndice para determinar $K_{P,298}^\circ$ para a reação entre gases ideais $O_2(g) \rightleftharpoons 2O(g)$.

6.10 Verdadeiro ou falso para reações entre gases ideais? (*a*) K_P° é sempre adimensional. (*b*) K_P é sempre adimensional. (*c*) K_P nunca é adimensional. (*d*) K_P° para a reação inversa é o negativo de K_P° para a reação direta. (*e*) K_P° para a reação inversa é o recíproco de K_P° para a reação direta. (*f*) Duplicar os coeficientes duplica K_P°. (*g*) Duplicar os coeficientes eleva K_P° ao quadrado. (*h*) K_P° para uma determinada reação é uma função da temperatura, mas é independente da pressão e da composição inicial da mistura de reação.

6.11 Verdadeiro ou falso para reações entre gases ideais? (*a*) Se ΔG_{300}° para a reação 1 é menor que o ΔG_{300}° para a reação 2 então $K_{P,300}^\circ$ para a reação 1 deve ser maior que $K_{P,300}^\circ$ para a reação 2. (*b*) Se ΔG_{300}° para a reação 1 é maior que o ΔG_{400}° para a reação 1, então $K_{P,300}^\circ$ para a reação 1 deve ser menor que $K_{P,400}^\circ$ para a reação 1.

Seção 6.3

6.12 Para a reação $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, as medições da composição de misturas em equilíbrio deram $K_P^\circ = 0{,}144$ a 25,0°C e $K_P^\circ = 0{,}321$ a 35,0°C. Determine ΔH°, ΔS° e ΔG° a 25°C para essa reação. Enuncie quaisquer hipóteses feitas. Não utilize os dados do Apêndice.

6.13 Para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, as constantes de equilíbrio observadas (a partir de medições das misturas em equilíbrio a baixa pressão) em função de T são

K_P°	0,245	1,99	4,96	9,35
T/K	485	534	556	574

(*a*) Usando *apenas* esses dados, determine $\Delta H°$, $\Delta G°$ e $\Delta S°$ a 534 K para essa reação. (*b*) Repita para 574 K.

6.14 Para a reação entre gases ideais $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, considere os dados do Apêndice para estimar $K_P°$ a 400 K; suponha que $\Delta H°$ seja independente de *T*.

6.15 A reação entre gases ideais $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$ a 600 K tem $\Delta H° = 217{,}9$ kJ/mol, $\Delta S° = 242{,}5$ J/(mol K) e $\Delta G° = 72{,}4$ kJ/mol. Estime a temperatura na qual $K_P° = 26$ para essa reação. Enuncie as aproximações feitas.

6.16 Para a reação $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ na faixa de 298 a 900 K,

$$K_P° = a(T/\text{K})^b e^{-c/(T/\text{K})}$$

onde $a = 1{,}09 \times 10^{13}$, $b = -1{,}304$ e $c = 7307$. (*a*) Determine as expressões para $\Delta G°$, $\Delta H°$, $\Delta S°$ e $\Delta C_P°$ como funções de *T* para essa reação. (*b*) Calcule $\Delta H°$ a 300 K e a 600 K.

6.17 Complete o trabalho da parte (*b*) do Exemplo 6.2 na Seção 6.3 como é visto a seguir. Mostre que se $\Delta C_P°$ é supostamente independente de *T*, então

$$\ln \frac{K_P°(T_2)}{K_P°(T_1)} \approx \frac{\Delta H°(T_1)}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \frac{\Delta C_P°(T_1)}{R}\left(\ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{T_1}{T_2} - 1\right)$$

Use essa equação e os dados do Apêndice para estimar $K_{P,600}°$ para $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$.

6.18 (*a*) Substituindo T_2 por *T* e considerando T_1 como uma temperatura fixa, podemos escrever a equação aproximada (6.39) na forma de $\ln K_P°(T) \approx -\Delta H°/RT + C$, onde a constante *C* é igual a $K_P°(T_1) + \Delta H°/RT_1$. Deduza a seguinte equação exata:

$$\ln K_P°(T) = -\Delta H_T°/RT + \Delta S_T°/R$$

A dedução é muito curta. (*b*) Use a equação deduzida em (*a*) e a aproximação de que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ são independentes de *T* para deduzir a Eq. (6.39).

6.19 (*a*) Para a reação $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$, suponha comportamento de gás ideal e use os dados do Apêndice e a expressão para $\Delta H°$ determinada no Exemplo 5.6 da Seção 5.5 para determinar uma expressão para $\ln K_P°(T)$ válida de 300 a 1500 K. (*b*) Calcule $K_P°$ a 1000 K para essa reação.

6.20 Considere a reação de dissociação de gases ideais $A \rightleftharpoons 2B$. Para A e B, temos $C_{P,m,A}° = a + bT + cT^2$ e $C_{P,m,B}° = e + fT + gT^2$, onde *a*, *b*, *c*, *e*, *f*, *g* são constantes conhecidas, e essas equações são válidas na faixa de temperatura de T_1 a T_2. Além disso, suponha que $\Delta H_T°$ e $K_P°(T_1)$ são conhecidos. Determine uma expressão para $\ln K_P°(T)$ válida entre T_1 e T_2.

6.21 Prove que, para uma reação entre gases ideais,

$$\frac{d \ln K_c°}{dT} = \frac{\Delta U°}{RT^2}$$

6.22 Prove que, para uma reação entre gases ideais,

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H°}{RT^2}, \quad \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta n/\text{mol}}{P}$$

6.23 Verdadeiro ou falso? (*a*) Se $\Delta H°$ é positivo, então $K_P°$ deve aumentar à medida que *T* aumenta. (*b*) Para uma reação entre gases ideais, $\Delta H°$ deve ser independente de *T*.

Seção 6.4

6.24 Uma certa mistura de gases mantida a 395°C tem as seguintes pressões parciais iniciais: $P(Cl_2) = 351{,}4$ torr; $P(CO) = 342{,}0$ torr; $P(COCl_2) = 0$. Em equilíbrio, a pressão total é 439,5 torr. *V* é mantido constante. Determine $K_P°$ a 395°C para a reação $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$. [O $COCl_2$ (fosgênio) foi usado como gás venenoso na Primeira Guerra Mundial.]

6.25 Suponha que 1,00 mol de CO_2 e 1,00 mol de COF_2 são colocados em um recipiente muito grande a 25°C, juntamente com um catalisador, para a reação em fase gasosa $2COF_2 \rightleftharpoons CO_2 + CF_4$. Use os dados do Apêndice para determinar os números de mols no equilíbrio.

6.26 Para a reação entre gases ideais $A + B \rightleftharpoons 2C + 2D$, sabe-se que $\Delta G_{500}° = 1250$ cal mol^{-1}. (*a*) Se 1,000 mol de A e 1,000 mol de B são colocados em um recipiente a 500 K, e *P* é mantido fixo em 1200 torr, determine os números de mols no equilíbrio. (*b*) Se 1,000 mol de A e 2,000 mol de B são colocados em um recipiente a 500 K, e *P* é mantido fixo em 1200 torr, determine os números de mols no equilíbrio.

6.27 Suponha que 0,300 mol de H_2 e 0,100 mol de D_2 são colocados em um recipiente de 2,00 L a 25°C, junto com um catalisador, para a reação de troca de isótopos $H_2(g) + D_2(g) \rightleftharpoons 2HD(g)$, onde $D \equiv {}^2H$ é o deutério. Use os dados do Apêndice para determinar a composição no equilíbrio.

6.28 A 400 K, $K_P° = 36$ para a reação $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Determine os números de mols de todas as espécies no equilíbrio se os números de mols vistos a seguir são colocados em um recipiente de 2,00 L a 400 K, juntamente com um catalisador. (*a*) 0,100 mol de N_2 e 0,300 de H_2. (*Sugestão*: A resolução de uma equação quártica pode ser evitada nessa parte do problema.) (*b*) 0,200 mol de N_2, 0,300 mol de H_2 e 0,100 mol de NH_3.

6.29 Para a reação em fase gasosa $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, um sistema fechado inicialmente contém 4,50 mol de N_2; 4,20 mol de H_2 e 1,00 mol de NH_3. Dê os valores máximo e mínimo possíveis de equilíbrio de cada uma das seguintes grandezas: ξ; n_{N_2}; n_{H_2}; n_{NH_3}.

6.30 (*a*) Para a reação entre gases ideais $A \rightleftharpoons 2B$ que atinge o equilíbrio a *T* e *P* constantes, mostre que $K_P° = [x_B^2/(1 - x_B)](P/P°)$, onde x_B é a fração molar no equilíbrio. (*b*) Use o resultado de (*a*) para mostrar que $x_B = \frac{1}{2}[(z^2 + 4z)^{1/2} - z]$, onde $z \equiv K_P°P°/P$. (*c*) Um sistema que é inicialmente composto de 0,200 mol de O_2 atinge o equilíbrio a 5000 K e 1,50 bar. Determine a fração molar no equilíbrio e os números de mols de O_2 e O, dado que $K_P° = 49{,}3$ para $O_2(g) \rightleftharpoons 2O(g)$ a 5000 K. (*d*) Determine as frações molares em uma mistura em equilíbrio dos gases NO_2 e N_2O_4 a 25°C e 2,00 atm. Use os dados do Apêndice.

6.31 A 727°C, $K_P° = 3{,}42$ para $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$. Se 2,65 mmol de SO_2, 3,10 mmol de O_2 e 1,44 mmol de SO_3 são colocados em um recipiente de 185 cm^3 vazio mantido a 727°C, determine os números de mols de todas as espécies no equilíbrio e a pressão no equilíbrio.

6.32 Para a reação entre gases ideais $A + B \rightleftharpoons C$, uma mistura com $n_A = 1{,}000$ mol; $n_B = 3{,}000$ mol e $n_C = 2{,}000$ mol está em equilíbrio a 300 K e 1,000 bar. Suponha que a pressão seja isoter-

micamente aumentada para 2,000 bar; determine as novos números de mols em equilíbrio.

6.33 Para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, use os dados do Apêndice para determinar K_P° a 25°C e a 500 K. Suponha comportamento de gases ideais e ignore a variação de ΔH° com a temperatura. Se começamos com PCl_5 puro, calcule a fração molar em equilíbrio de todas as espécies a 500 K e 1,00 bar.

6.34 A 400 K, $K_P^\circ = 36$ para $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Determine K_P° a 400 K para (*a*) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$; (*b*) $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$.

6.35 Dados os valores de $\Delta_f G_{1000}^\circ$ em fase gasosa de 84,31 kcal/mol para o *n*-pentano, 83,64 kcal/mol para o isopentano e 89,21 kcal/mol para o neopentano, determine as frações molares presentes em uma mistura em equilíbrio desses gases a 1000 K e 0,50 bar.

6.36 Use os dados de $\Delta_f G^\circ$ presentes nas tabelas NIST-JANAF (Seção 5.9) para encontrar K_P° a 6000 K para $N(g) \rightleftharpoons N^+(g) + e^-(g)$.

6.37 Suponha que, para uma certa reação entre gases ideais, o erro em ΔG_{300}° seja de 2,5 kJ/mol. Que erro isso causa em K_P°?

6.38 Em altas temperaturas, o vapor de I_2 é parcialmente dissociado em átomos de I. Seja P^* a pressão esperada do I_2 calculada ignorando a dissociação, e seja P a pressão observada. Alguns valores para amostras de I_2 são os seguintes:

T/K	973	1073	1173	1274
*P**/atm	0,0576	0,0631	0,0684	0,0736
P/atm	0,0624	0,0750	0,0918	0,1122

(*a*) Mostre que as frações molares de equilíbrio são $x_I = 2(P - P^*)/P$ e $x_{I_2} = (2P^* - P)P$. (*b*) Mostre que $K_P^\circ = 4(P - P^*)^2/(2P^* - P)\,P^\circ$, onde $P^\circ \equiv 1$ bar. (*c*) Determine ΔH° para $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$ a 1100 K.

6.39 Se K_P^{bar} e K_P^{atm} são os valores de K_P° com $P^\circ \equiv 1$ bar e com $P^\circ \equiv 1$ atm, respectivamente, mostre que $K_P^{bar} = K_P^{atm} \times (1{,}01325)^{\Delta n/\text{mol}}$.

6.40 Para a reação entre gases ideais $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, suponha que 1 mol de N_2 e 3 mol de H_2 estão presentes inicialmente em um sistema mantido a *T* e *P* constantes; não há quaisquer outros gases presentes inicialmente. Seja *x* o número de mols de N_2 que reagiram quando o equilíbrio é atingido. ($x = \xi_{eq}$.) Mostre que

$$x = 1 - [1 - s/(s+4)]^{1/2} \quad \text{onde } s \equiv (27K_P^\circ)^{1/2}P/P^\circ$$

6.41 Quando a reação entre gases ideais $A + B \rightleftharpoons C + D$ atinge o equilíbrio, indique se cada uma das relações vistas a seguir deve ser ou não verdadeira (todas as grandezas são os valores no equilíbrio). (*a*) $n_C + n_D = n_A + n_B$; (*b*) $P_C + P_D = P_A + P_B$; (*c*) $n_A = n_B$; (*d*) $n_C = n_A$; (*e*) $n_C = n_D$; (*f*) se apenas A e B estão presentes inicialmente, então $n_C = n_A$; (*g*) se apenas A e B estão presentes inicialmente, então $n_C = n_D$; (*h*) se apenas A e B estão presentes inicialmente, então $n_C + n_D = n_A + n_B$; (*i*) $\mu_A + \mu_B = \mu_C + \mu_D$ não importando qual a composição inicial.

6.42 Se em um sistema fechado em fase gasosa todo o N_2 e H_2 vêm da dissociação do NH_3 de acordo com $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$, qual das seguintes afirmativas é verdadeira a qualquer instante durante a reação? (*a*) $x_{N_2} = 3x_{H_2}$; (*b*) $3x_{N_2} = x_{H_2}$; (*c*) nem (*a*) nem (*b*) é necessariamente verdadeira.

Seção 6.5

6.43 (*a*) Configure a planilha eletrônica da Fig. 6.9 e calcule a composição em equilíbrio a 900 K desse sistema a 0,01; 0,1; 1,0; 10; 30; 100 e 1000 bar. Use a planilha para representar os resultados graficamente. (*b*) Revise a planilha da Fig. 6.9 para calcular a composição de equilíbrio a 1200 K e 0,20 bar. Use as tabelas NIST-JANAF (Seção 5.9).

6.44 Na planilha eletrônica da Fig. 6.9, a rotina Solver foi empregada para tornar muito pequenos os erros relativos nas constantes de equilíbrio calculadas. Explique por que o procedimento alternativo de colocar a rotina Solver para tornar muito pequenos os erros absolutos poderia produzir resultados muito inexatos em certas circunstâncias.

6.45 Para as reações (1) e (2) em (6.47) e a composição inicial da Fig. 6.9, dê os valores mínimo e máximo possíveis de ξ_1 e ξ_2 e os números mínimo e máximo possíveis de mols de cada espécie. (Essas condições poderiam ser adicionadas como restrições.)

6.46 (*a*) Para o cálculo a 0,01 bar mostrado na Fig. 6.10, determine ξ_{eq} para as reações (1) e (2) em (6.47). (*b*) Suponha que em vez das reações (1) e (2), descrevemos o sistema pela reação (1) e pela reação de $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$, que é a reação (1) menos (2). Com essa escolha, qual é ξ_{eq} para a reação (1)?

6.47 (*a*) Para o ar até 4000 K, deve-se considerar as reações $N_2 \rightleftharpoons 2N$, $O_2 \rightleftharpoons 2O$ e $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$. Suponha que alguém sugira que as reações $N + O \rightleftharpoons NO$ e $N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$ devem ser incluídas. Mostre que cada uma dessas reações pode ser escrita como uma combinação das três primeiras e, assim, essas duas reações não necessitam ser incluídas. (*b*) Os valores de $\Delta_f G_{4000}^\circ$ nas tabelas NIST-JANAF para $N(g)$, $O(g)$ e $NO(g)$ são 210,695; −13,270 e 40,132 kJ/mol, respectivamente. Use uma planilha eletrônica (ou Mathcad, Maple V ou Mathematica) para calcular a composição do ar seco a 4000 K e 1 bar. Considere a composição inicial como 0,78 mol de N_2; 0,21 mol de O_2 e 0,01 mol de Ar. Ignore a ionização do NO. (*c*) Varie a pressão na faixa de 0,001 bar a 1000 bar e represente os resultados graficamente.

Seção 6.6

6.48 Para a reação entre gases ideais $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, afirme se o equilíbrio se desloca para a direita, para a esquerda, ou não se desloca, quando é feita cada uma das seguintes mudanças em uma mistura em equilíbrio a 25°C. Você pode consultar os dados do Apêndice. (*a*) *T* é diminuído a *P* constante. (*b*) *V* é diminuído a *T* constante. (*c*) Algum PCl_5 é removido a *T* e *V* constantes. (*d*) He(*g*) é adicionado a *T* e *V* constantes. (*e*) He(*g*) é adicionado a *T* e *P* constantes.

6.49 Suponha que a temperatura de uma mistura de reação entre gases ideais é aumentada a volume constante. Em que condições o equilíbrio se desloca para a direita? (*Sugestão*: Use o resultado de um dos problemas anteriores do presente capítulo.)

6.50 (*a*) Mostre que

$$\left(\frac{\partial \ln Q_x}{\partial n_j}\right)_{n_{i \neq j}} = \frac{1}{Q_x}\left(\frac{\partial Q_x}{\partial n_j}\right)_{n_{i \neq j}} = \frac{\nu_j - x_j\,\Delta n/\text{mol}}{n_j}$$

onde $Q_x \equiv \Pi_i\,(x_i)^{\nu_i}$. (*b*) Use o resultado da parte (a) para demonstrar que a adição, a *T* e *P* constantes, de uma pequena quantidade da espécie *j*, presente na reação, a uma mistura em equilíbrio de gases

ideais deslocará o equilíbrio produzindo mais j quando as duas condições seguintes são satisfeitas: (1) A espécie j aparece no lado da equação da reação que tem o somatório maior dos coeficientes; (2) a fração molar x_j em equilíbrio é maior que $\nu_j/(\Delta n/\text{mol})$. (*c*) Para a reação $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, quando a adição de N_2 a uma mistura em equilíbrio mantida a T e P constantes deslocará o equilíbrio produzindo mais N_2? Responda à mesma questão para H_2 e para NH_3. Suponha comportamento ideal.

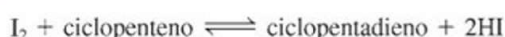
6.51 Para a reação da síntese da amônia em fase gasosa: (*a*) Suponha um sistema que está em equilíbrio com 3 mol de N_2, 1 mol de H_2 e 1 mol de NH_3. Se é adicionado 0,1 mol de N_2, a T e P constantes, determine $n(N_2)$ e $x(N_2)$ na nova posição de equilíbrio. (Você pode usar a rotina Solver.) (*b*) Suponha que o sistema está em equilíbrio com 2 mol de N_2, 4 mol de H_2 e 4 mol de NH_3. Se adicionarmos 10 mol de N_2, a T e P constantes, determine $n(N_2)$ e $x(N_2)$ na nova posição de equilíbrio.

6.52 Para as reações (1) e (2) em (6.47), suponha que a pressão a 900 K é aumentada de 10 bar para 30 bar. (*a*) Explique por que as variações dos graus de avanço de reação são $\Delta\xi_1 = \Delta n_{CO}$ e $\Delta\xi_2 = \Delta n_{CO_2}$. Use os resultados do Probl. 6.43(*a*) para mostrar que $\Delta\xi_1 = -0{,}333$ mol; $\Delta\xi_2 = 0{,}173$ mol; $\Delta n_{H_2O} = -\Delta\xi_1 - 2\Delta\xi_2 = -0{,}013$ mol e $\Delta n_{tot} = -0{,}320$ mol. Assim, o aumento da pressão deslocou a reação (2) para o lado com o número maior de mols de gás.

Aspectos Gerais

6.53 A síntese da amônia a partir de N_2 e H_2 é uma reação exotérmica. Portanto, o rendimento da amônia em equilíbrio diminui à medida que T aumenta. Explique por que a síntese da amônia a partir de seus elementos (processo Haber) é normalmente realizada em uma alta temperatura de 800 K em vez de uma temperatura inferior. (Haber desenvolveu o uso do Cl_2 como gás venenoso na Primeira Guerra Mundial. Sua esposa, também química, tentou dissuadi-lo desse trabalho, mas não conseguiu. Ela então cometeu suicídio.)

6.54 Para a reação em fase gasosa

$$I_2 + \text{ciclopenteno} \rightleftharpoons \text{ciclopentadieno} + 2HI$$

os valores medidos de K_P° na faixa de 450 a 700 K são ajustados por $\log K_P^\circ = 7{,}55 - (4{,}83 \times 10^3)(K/T)$. Calcule ΔG°, ΔH°, ΔS° e ΔC_P° para essa reação a 500 K. Suponha gases ideais.

6.55 Uma certa reação de dissociação de gases ideais $A \rightleftharpoons 2B$ tem $\Delta G_{1000}^\circ = 4000$ J mol^{-1}, o que dá $K_P^\circ = 0{,}6$ a 1000 K. Se A puro é colocado em um recipiente a 1000 K e 1 bar, e mantido a T e P constantes, então A se dissociará parcialmente resultando em algum B. Alguém apresenta a seguinte linha de raciocínio. "A segunda lei da termodinâmica nos diz que um processo em um sistema fechado, a T e P constantes, que corresponde a $\Delta G > 0$, é proibido [Eq. (4.16)]. A variação da energia livre de Gibbs para a reação $A \rightleftharpoons 2B$ é positiva. Portanto, a dissociação de qualquer quantidade de A em B, a T e P constantes, corresponde a um aumento de G e é proibida. Assim, o gás A mantido a 1000 K e 1 bar não dará qualquer B de jeito algum." Aponte a falha nessa argumentação.

6.56 Uma mistura de reação entre gases ideais está em um banho termostatizado. Diga se cada uma das seguintes operações vai ou não variar o valor de K_P°. (*a*) Adição de um reagente. (*b*) Adição de um gás inerte. (*c*) Variação da pressão para uma reação com $\Delta n \neq 0$. (*d*) Variação da temperatura do banho.

6.57 Suponha que temos uma mistura de gases ideais que reagem de acordo com $A + B \rightleftharpoons C + 2D$. A mistura é mantida a T constante e a uma pressão constante (total) de 1 bar. Imagine que um mol de A reage. (*a*) O ΔH observado por mol de reação na mistura é igual ao ΔH° da reação? (*b*) O ΔS observado por mol de reação é igual ao ΔS°? (*c*) O ΔG observado por mol de reação é igual ao ΔG°?

6.58 Suponha que a pressão-padrão tenha sido escolhida como 1000 torr em lugar de 1 bar. Com essa definição, quais seriam os valores de K_P e K_P° a 25°C para a reação $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$? Use os dados do Apêndice.

6.59 Para a reação *cis*-EtHC═CHPr(*g*) $\rightleftharpoons$ *trans*-EtHC ═ CHPr(*g*) (onde Et é o C_2H_5 e Pr é o $CH_3CH_2CH_2$), $\Delta H_{300}^\circ = -0{,}9$ kcal/mol, $\Delta S_{300}^\circ = 0{,}6$ cal/(mol K) e $\Delta C_{P,300}^\circ = 0$. [K. W. Egger, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 504 (1967)]. Suponha que $\Delta C_P^\circ = 0$ para todas as temperaturas acima de 300 K, de modo que ΔH° e ΔS° permanecem constantes à medida que T aumenta. (*a*) De que isômero o número de mols no equilíbrio aumenta à medida que T aumenta? (*b*) No limite de T muito elevado, que isômero está presente em maior quantidade? (*c*) Explique qualquer contradição aparente entre as respostas de (*a*) e (*b*). (*d*) Para essa reação, diga se cada uma dessas propriedades aumenta ou diminui à medida que T aumenta: ΔG°, K_P° e $\Delta G^\circ/T$. (*e*) É possível que o ΔG° de uma reação aumente com T enquanto, ao mesmo tempo, K_P° também aumenta com T?

6.60 Conhecendo-se os dados na forma (x_i, y_i), onde $i = 1,..., n$, desejamos determinar o coeficiente angular m e a interseção b da reta $y = mx + b$ que melhor se ajuste aos dados. Supomos que (1) não há erro significativo nos valores de x_i; (2) as medidas de y_i têm cada uma essencialmente a mesma precisão relativa; (3) os erros nos valores de y_i são distribuídos aleatoriamente de acordo com a lei de distribuição normal. Com essas hipóteses, pode ser demonstrado que os melhores valores de m e b são determinados minimizando-se o somatório dos quadrados dos desvios dos valores de y_i experimentais, a partir dos valores de y calculados. Mostre que a minimização de $\Sigma_i (y_i - mx_i - b)^2$ (fazendo-se $\partial/\partial m$ e $\partial/\partial b$ do somatório igual a zero) leva a $mD = n\,\Sigma_i x_i y_i - \Sigma_i x_i \Sigma_i y_i$ e $bD = \Sigma_i x_i^2 \times \Sigma_i y_i - \Sigma_i x_i \Sigma_i x_i y_i$, onde $D \equiv n\,\Sigma_i x_i^2 - (\Sigma_i x_i)^2$. A condição (1) geralmente é satisfeita em físico-química porque os x_i são grandezas como inversos de temperatura ou tempo, e essas grandezas são facilmente medidas com exatidão. No entanto, a condição (2) frequentemente não é satisfeita porque os valores de y_i são grandezas como $\ln K_P^\circ$, enquanto são os valores de K_P° que foram medidos e que têm a mesma precisão. Portanto, não tenha fé demais nas grandezas calculadas pelos mínimos quadrados.

6.61 Considere a reação entre gases ideais $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ realizada a T e P constantes com $T = 500$ K e $P = 4$ bar, e com a composição inicial $n_{N_2} = 1$ mol; $n_{H_2} = 3$ mol; $n_{NH_3} = 0$. (*a*) Expresse as frações molares em termos do grau de avanço da reação ξ. (*b*) Use o enunciado em itálico ao final da Seção 6.1 e a Eq. (6.4) para μ_i para expressar G e H da mistura de reação em termos dos μ_i°, ξ, P, T e dos $H_{m,i}^\circ$. (*c*) Os valores convencionais de $G_{m,i}^\circ = \mu_i^\circ$ (Seção 5.8) a 500 K são $-97{,}46$ kJ/mol para o N_2; $-66{,}99$ kJ/mol para o H_2 e $-144{,}37$ kJ/mol para o NH_3. Os valores convencionais de $H_{m,i}^\circ$ (Seção 5.4), a 500 K, são 5,91 kJ/mol para o N_2; 5,88 kJ/mol para o H_2 e $-38{,}09$ kJ/mol para o NH_3. Calcule G e H da mistura de reação para valores de ξ de 0, 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0. Em seguida, use $G = H - TS$ para calcular TS. Verifique seus resultados contra a Fig. 6.8. A Parte (*c*) é muito mais divertida quando feita em um computador ou uma calculadora programável.

6.62 Dê um exemplo específico de uma reação entre gases ideais para a qual (*a*) a posição de equilíbrio é independente da pressão; (*b*) a posição de equilíbrio é independente da temperatura.

6.63 (*a*) Dê um exemplo específico de uma mistura de reação em fase gasosa para a qual a fração molar de um dos reagentes aumenta quando a reação avança um pouco para a direita. Se você não consegue pensar em um exemplo, veja a parte (*b*) do presente problema. (*b*) Para uma mistura de reação que contém apenas gases que participam da reação, use $x_i = n_i/n_{tot}$ e $dn_i = \nu_i\, d\xi$ [Eq. (4.97)] para mostrar que a variação infinitesimal dx_i da fração molar do gás i devido a uma variação $d\xi$ do avanço da reação é $dx_i = n_{tot}^{-1}[\nu_i - x_i(\Delta n/\text{mol})]\, d\xi$.

6.64 Rodolfo afirma que a equação $d \ln K_P^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$ mostra que o sinal de ΔH° determina se K_P° aumenta ou diminui à medida que T aumenta. Mimi afirma que a equação $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$ e $d\,\Delta G^\circ/dT = -\Delta S^\circ$ mostra que o sinal ΔS° determina se K_P° aumenta ou diminui à medida que T aumenta. Quem está certo? Que erro a outra pessoa cometeu?

6.65 Quais das seguintes grandezas nunca podem ser negativas? (*a*) $\Delta_r G^\circ$; (*b*) K_P°; (*c*) $\Delta_f G^\circ$; (*d*) ξ_{eq}.

6.66 Quando pediram para considerar o que determina o valor de K_P° a alta temperatura para uma reação entre gases ideais para a qual ΔH° e ΔS° são, cada um, de valor significativo e cada um varia apenas lentamente com T (exceto a T muito baixo, onde $\Delta S^\circ \to 0$), Joel diz que a equação da van't Hoff d ln $K_P^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$ mostra que se ΔH° é positivo, ln K_P° e K_P° aumentam continuamente à medida que T aumenta e, assim, K_P° deve por fim tornar-se muito grande a T alto o suficiente; de maneira semelhante, se ΔH° é negativo, K_P° deve finalmente tornar-se muito pequeno a T alto o suficiente. Portanto, Joel conclui que ΔH° determina o valor de K_P° a alta temperatura. Clementino diz que, a T suficientemente alto, o valor absoluto do termo $T\,\Delta S^\circ$ na relação de $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$ torna-se muito maior que o valor absoluto do termo ΔH°, de forma que, a T alta o suficiente, ΔG° é aproximadamente igual a $-T\,\Delta S^\circ$. Assim, o valor de ΔG° a T alta é determinado em grande parte pelo valor de ΔS°. Como K_P° é determinado a partir $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$, o valor de K_P° a T alta é determinado principalmente por ΔS°. Qual aluno está certo, e que erro o outro aluno cometeu?

6.67 Verdadeiro ou falso? (*a*) Se $\Delta G^\circ > 0$, então nenhuma quantidade de produtos pode ser formada quando a reação ocorre a T e P constantes em um sistema fechado capaz apenas de existir trabalho P-V. (*b*) Em qualquer sistema fechado em que existe apenas trabalho P-V, G é sempre minimizado no equilíbrio. (*c*) Se a pressão parcial P_i aumenta em uma mistura de gases ideais mantida a T constante, então μ_i aumenta na mistura. (*d*) A adição de um gás reagente a uma mistura de reação entre gases ideais sempre desloca o equilíbrio para consumir parte do gás adicionado. (*e*) A entropia S de um sistema fechado é sempre minimizada no equilíbrio. (*f*) É possível que a entropia de um sistema fechado diminua substancialmente em um processo irreversível. (*g*) $\Pi_{i=1}^{n} ca_i = c^n \Pi_{i=1}^{n} a_i$. (*h*) A posição de equilíbrio de uma reação entre gases ideais é sempre independente da pressão. (*i*) O ΔG° para uma reação entre gases ideais é uma função da pressão. (*j*) O ΔG° para uma reação entre gases ideais é uma função da temperatura. (*k*) Para uma reação entre gases ideais com $\Delta n = 0$, a mudança da pressão do estado-padrão de 1 atm para 1 bar alterou o valor de K_P°, mas não mudou o valor de K_P. (*l*) Para uma reação entre gases ideais à temperatura T, $\Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ/T$. (*m*) O potencial químico μ_i da substância i em uma fase é uma função de T, P e x_i, mas é sempre independente das frações molares $x_{j\neq i}$. (*n*) O potencial químico μ_i do componente i de uma mistura de gases ideais é uma função de T, P e x_i, mas é sempre independente das frações molares $x_{j\neq i}$.

PROBLEMAS DE REVISÃO

R6.1 Para uma certa reação entre gases ideais, K_P° é 0,84 a 298 K e é 0,125 a 315 K. Determine ΔH_{298}° e ΔS_{298}° para essa reação, e mencione qualquer aproximação que fizer.

R.62 Determine expressões para cada uma das seguintes derivadas em termos de grandezas facilmente medidas: (*a*) $(\partial S/\partial T)_P$; (*b*) $(\partial G/\partial P)_T$; (*c*) $(\partial H/\partial T)_P$; (*d*) $(\partial G/\partial T)_P$; (*e*) $(\partial S/\partial P)_T$; (*f*) $(\partial H/\partial P)_T$.

R6.3 Escreva a equação que define o potencial químico da substância i (*a*) em um sistema monofásico; (*b*) na fase β de um sistema de diversas fases.

R6.4 A entalpia-padrão de combustão do propan-1-ol (ou 1-propanol) produzindo $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$, a 298 K, é $-$ 2021,3 kJ/mol. Determine $\Delta_f H_{298}^\circ$ e $\Delta_f U_{298}^\circ$ dessa substância.

R6.5 A composição em equilíbrio para uma reação entre gases ideais (*a*) nunca depende da pressão; (*b*) sempre depende da pressão; (*c*) depende da pressão para algumas reações e é independente da pressão para outras reações. Se sua resposta é (*c*), indique o que determina se a composição de equilíbrio depende ou não de P.

R6.6 Se 0,100 mol de $NO_2(g)$ é colocado em um recipiente mantido a 25°C e é estabelecido o equilíbrio $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$, use os dados do Apêndice para determinar a composição de equilíbrio (*a*) se V é mantido constante em 3,00 L; (*b*) se P é mantido fixo a 1,25 bar.

R6.7 Verdadeiro ou falso? (*a*) Se um reagente é adicionado a uma reação entre gases ideais que está em equilíbrio, o equilíbrio deve sempre se deslocar para consumir parte do reagente adicionado. (*b*) Se um reagente é adicionado a uma reação entre gases ideais que está em equilíbrio, o equilíbrio deve sempre se deslocar de forma a diminuir a fração molar do reagente adicionado. (*c*) O potencial químico de uma substância pura é igual à sua energia de Gibbs molar.

R6.8 Indique qual de cada um dos seguintes pares de substâncias tem o potencial químico menor. Em todos os casos, temperatura e pressão das duas substâncias são as mesmas. Em alguns casos, os potenciais químicos podem ser iguais. (*a*) Sacarose sólida e sacarose em uma solução aquosa supersaturada de sacarose. (*b*) Sacarose sólida e sacarose em uma solução aquosa saturada de sacarose. (*c*) Água líquida a 120°C e 1 atm e vapor d'água a 120°C e 1 atm.

R6.9 Dê as unidades do SI de cada uma das seguintes grandezas: (*a*) A; (*b*) $G_{m,i}$; (*c*) K_P°; (*d*) $\Delta_r H^\circ$; (*e*) $\Delta_r S^\circ$; (*f*) μ_i.

R6.10 Para o congelamento de 1,00 mol de água a 0°C e 1 atm, determine ΔH, ΔS, ΔA e ΔG. As massas específicas do gelo e da água líquida a 0°C e 1 atm são 0,917 g/cm³ para o gelo e 1,000 g/cm³ para a água líquida. Os calores específicos são 4,19 J/(g K) para a água líquida, quase independente de T, e 2,11 J/(g-K) para o gelo a 0°C. O calor de fusão do gelo é 333,6 J/g.

R6.11 Substitua cada ponto de interrogação nas afirmativas a seguir por uma ou mais palavras de modo a produzir uma afirmativa verdadeira. (*a*) Para um sistema fechado com somente trabalho *P-V* mantido a ? constante, a energia de Gibbs atinge um ? no equilíbrio material. (*b*) Para um sistema ?, a entropia nunca pode ?. (*c*) A entropia do ? é ? em equilíbrio. (*d*) O sinal de ? determina se a constante de equilíbrio de uma reação entre gases ideais aumenta ou diminui à medida que T aumenta.

R6.12 Para sólidos não metálicos a T muito baixa, a $C_{P,m}$ é proporcional a T^3. Se a $C^\circ_{P,m}$ é 0,54 J mol^{-1} K^{-1} a 6,0 K para uma certa substância, determine a entropia molar padrão convencional daquela substância a 4,0 K.

R6.13 (*a*) Escreva a expressão para o potencial químico de um componente de uma mistura de gases ideais. (*b*) Escreva a expressão encontrada no Capítulo 4 como a condição de equilíbrio para a reação $0 \rightarrow \Sigma_i \nu_i A_i$. (*c*) Substitua a expressão em (*a*) na condição de equilíbrio em (*b*) e obtenha a relação entre ΔG° e K°_P para uma reação entre gases ideais.

R6.14 (*a*) Dê o enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei. (*b*) Dê o enunciado de Nernst-Simon da terceira lei.

R6.15 Para uma substância que é um líquido a 25°C e 1 bar e que tem somente uma forma sólida, esboce o gráfico da entropia molar padrão convencional em função da temperatura de 0 K até 298 K.

R6.16 Para cada um dos seguintes sistemas, escreva a(s) condição(ões) de equilíbrio material em termos de potenciais químicos. (*a*) Sacarose sólida em equilíbrio com uma solução aquosa de sacarose e KCl. (*b*) Um sistema com $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ em equilíbrio.

R6.17 Use os dados do Apêndice para determinar ΔH°_{360} para a reação $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$, e indique a aproximação feita. (Não suponha que ΔH° é independente de T.)

CAPÍTULO

7 Equilíbrio de Fases de Sistemas de um Componente e Superfícies

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

Os dois tipos de equilíbrio material são o equilíbrio químico e o equilíbrio de fases (Seção 4.1). Já estudamos o equilíbrio químico entre gases ideais no Capítulo 6. Agora iniciamos o estudo do equilíbrio de fases. A condição do equilíbrio de fases (4.88) e (4.91) é que, para cada espécie, o potencial químico daquela espécie tem que ser o mesmo em todas as fases em que a espécie estiver presente.

Os principais tópicos do Capítulo 7 são a regra das fases, equilíbrio de fases de sistemas de um componente e superfícies. Na Seção 7.1 obtém-se a regra das fases, que nos diz quantas variáveis intensivas são necessárias para especificar o estado termodinâmico de um sistema, além da especificação das dimensões das fases. As Seções 7.2 a 7.5 são restritas a sistemas com um componente, e nelas são discutidos os diagramas de fase para tais sistemas. Um diagrama de fase de sistemas de um componente mostra a região de temperatura e pressão em que cada uma das várias fases de uma substância é estável. Como a condição de equilíbrio a T e P fixas é a minimização da energia de Gibbs G, a fase mais estável de uma substância pura a uma T e uma P dadas é a fase com o mais baixo valor de $G_m = \mu$. (Lembre-se de que para uma substância pura, $G_m = \mu$.) Na Seção 7.2 discute-se os aspectos típicos de diagramas de fase de sistemas de um componente e na Seção 7.3 obtém-se a equação de Clapeyron, que dá os coeficientes angulares das curvas de equilíbrio de fases em um diagrama de fase de sistemas de um componente com P em função de T. Nas Seções 7.4 e 7.5 são discutidos tipos especiais de transição de fase (sólido-sólido e de ordem superior).

O equilíbrio de fases e as transições de fase ocorrem frequentemente no mundo à nossa volta, desde a ebulição da água em uma chaleira até a fusão das geleiras do Ártico. O ciclo de evaporação da água, a condensação que leva à formação de nuvens e a queda pluviométrica têm um papel fundamental na ecologia do planeta. É grande o número de aplicações em laboratório e industriais de transições de fase, e incluem processos tais como destilação, precipitação, cristalização e adsorção de gases nas superfícies de catalisadores sólidos. Acredita-se que o universo passou por transições de fase no início de sua história à medida que se expandiu e resfriou após o *Big Bang* (M. J. Rees, *Before the Beginning*, Perseus, 1998, p. 205), e alguns físicos têm especulado que o *Big Bang* que deu vida ao universo foi uma transição de fase produzida por flutuações aleatórias em um vácuo quântico preexistente (A. H. Guth, *The Inflationary Universe*, Perseus, 1997, p. 12-14 e Cap. 17).

7.1 A REGRA DAS FASES

Lembre-se da Seção 1.2 de que uma **fase** é uma porção homogênea de um sistema. Um sistema pode ter diversas fases sólidas e diversas fases líquidas, mas normalmente tem no máximo uma fase gasosa. (Para sistemas com mais de uma fase gasosa, veja a Seção 12.7.) Nas Seções 7.2 até 7.5 vamos considerar o equilíbrio de fases de sistemas que têm apenas um componente. Antes de focalizar nossa atenção em sistemas de um componente, quere-

mos responder à pergunta geral: quantas variáveis independentes são necessárias para definir o estado de equilíbrio de um sistema multifásico em que estão presentes vários componentes? (Este tipo de sistema em que estão presentes vários componentes é denominado multicomponente.)

Para descrever o estado de equilíbrio de um sistema com diversas fases e diversas espécies químicas, podemos especificar os números de mols de cada espécie em cada fase e a temperatura e pressão, T e P. Contanto que nenhuma parede rígida ou adiabática separe as fases, T e P são as mesmas em todas as fases no equilíbrio. No entanto, especificar números de mols não é o que faremos, já que a massa de cada fase do sistema não é de interesse real. A massa ou dimensão de cada fase não afeta a posição do equilíbrio das fases, considerando que a posição de equilíbrio é determinada pela igualdade de potenciais químicos, os quais são variáveis intensivas. (Por exemplo, em um sistema bifásico que consiste em uma solução aquosa de NaCl e NaCl sólido a T e P fixas, a concentração de equilíbrio do NaCl dissolvido na solução saturada é independente da massa de cada fase.) Portanto, iremos considerar as frações molares de cada espécie em cada fase, em vez dos números de mols. A fração molar da espécie j na fase α é $x_j^\alpha \equiv n_j^\alpha / n_{tot}^\alpha$, onde n_j^α é o número de mols da substância j na fase α e n_{tot}^α é o número total de mols de todas as substâncias (inclusive j) na fase α.

O número de **graus de liberdade** (ou a *variância*) f de um sistema no equilíbrio é definido como o número de variáveis intensivas independentes necessárias para especificar seu estado intensivo. A especificação do **estado intensivo** de um sistema significa a especificação de seu estado termodinâmico, exceto as dimensões das fases. O estado intensivo de equilíbrio é descrito pela especificação das variáveis intensivas P, T, e das frações molares em cada uma das fases. Conforme veremos, todas essas variáveis são independentes.

Inicialmente faremos duas suposições, que posteriormente serão eliminadas: (1) Não ocorrem reações químicas. (2) Cada espécie química está presente em todas as fases.

Seja o número de diferentes espécies químicas no sistema simbolizado por c, e seja p o número de fases presentes. Da suposição 2, existem c espécies químicas em cada fase e, portanto, o total de pc frações molares. Somando T e P, temos

$$pc + 2 \tag{7.1}$$

variáveis intensivas para descrever o estado intensivo do sistema em equilíbrio. Entretanto, essas $pc + 2$ variáveis não são todas independentes; há relações entre elas. Primeiramente, a soma das frações molares em cada fase deve ser 1:

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha + \cdots + x_c^\alpha = 1 \tag{7.2}$$

onde x_1^α é a fração molar da espécie 1 na fase α etc. Existe uma equação igual à (7.2) para cada fase, e, desse modo, existem p dessas equações. Podemos resolver essas equações para $x_1^\alpha, x_1^\beta, \ldots$, eliminando, daí, p das variáveis intensivas.

Além das relações (7.2), há as condições de equilíbrio. Já utilizamos as condições de equilíbrio térmico e mecânico considerando a mesma T e a mesma P para cada fase. Para o equilíbrio material, as seguintes condições de equilíbrio de fases [Eq. (4.88)] são válidas para os potenciais químicos:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \cdots \tag{7.3}$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \cdots \tag{7.4}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \tag{7.5}$$

$$\mu_c^\alpha = \mu_c^\beta = \mu_c^\gamma = \cdots \tag{7.6}$$

Como existem p fases, (7.3) contém $p - 1$ sinais de igualdade e $p - 1$ equações independentes. Considerando que há c diferentes espécies químicas, há um total de $c(p - 1)$ sinais de igualdade no conjunto das Eqs. (7.3) a (7.6). Dessa forma, temos $c(p - 1)$ relações independentes entre os potenciais químicos. Cada potencial químico é uma função de T, P e da composição da fase (Seção 4.6); por exemplo, $\mu_1^\alpha = \mu_1^\alpha(T, P, x_1^\alpha, \ldots, \mu_c^\alpha)$. Então, as $c(p - 1)$ Eqs. (7.3) a (7.6) fornecem $c(p - 1)$ relações simultâneas entre T, P e as frações molares, que podemos resolver para $c(p - 1)$ dessas variáveis, eliminando, assim, $c(p - 1)$ variáveis intensivas.

Iniciamos com $pc + 2$ variáveis intensivas em (7.1). Já eliminamos p delas usando (7.2) e $c(p - 1)$ delas usando (7.3) a (7.6). Portanto, o número de variáveis intensivas independentes (que, por definição, é o número de graus de liberdade f) é

$$f = pc + 2 - p - c(p - 1)$$

$$f = c - p + 2 \qquad \text{sem reações} \tag{7.7}$$

A Eq. (7.7) é a **regra das fases**, primeiramente deduzida por Gibbs.

Agora, vamos eliminar a suposição número 2 e levar em conta a possibilidade de uma ou mais espécies químicas poderem estar ausentes de uma ou mais fases. Um exemplo é uma solução aquosa salina saturada em contato com sal sólido puro. Se a espécie i está ausente da fase δ, o número de variáveis intensivas é reduzido de 1, pois x_i^δ é identicamente zero e não é uma variável. No entanto, o número de relações entre as variáveis intensivas também é reduzido de 1, pois removemos x_i^δ do conjunto das Eqs. (7.3) a (7.6). Lembre-se de que, quando a substância i está ausente da fase δ, μ_i^δ não necessita ser igual ao potencial químico de i nas outras fases [Eq. (4.91)]. Assim, a regra das fases (7.7) ainda é válida quando algumas espécies não aparecem em todas as fases.

EXEMPLO 7.1 A regra das fases

Determine f para um sistema que consiste em sacarose sólida em equilíbrio com uma solução aquosa de sacarose.

O sistema tem duas espécies químicas (água e sacarose), então $c = 2$. O sistema tem duas fases (a solução saturada e a sacarose sólida), então $p = 2$. Então,

$$f = c - p + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

Dois graus de liberdade fazem sentido, já que uma vez especificadas T e P, a fração (ou concentração) molar no equilíbrio da sacarose na solução saturada é fixa.

Exercício

Determine f para um sistema que consiste em uma solução líquida de metanol e etanol em equilíbrio com uma mistura de vapores de metanol e etanol. Faça uma escolha razoável para as variáveis intensivas independentes. (*Resposta*: 2; T e a fração molar do etanol na fase líquida.)

Uma vez especificados os f graus de liberdade, então qualquer cientista consegue preparar o sistema e obter o mesmo valor para uma propriedade intensiva medida de cada fase do sistema, como qualquer outro cientista obteria. Assim, uma vez tendo sido especificadas a temperatura e a pressão de uma solução aquosa saturada de sacarose, a massa específica da solução, seu índice de refração, seu coeficiente de expansão térmica, sua molaridade e sua capacidade calorífica específica são todas fixas, mas o volume da solução não é fixo.

Um erro que os estudantes cometem às vezes é considerar uma espécie química presente em duas fases como contribuindo com 2 para c. Por exemplo, eles vão considerar a sacarose(s) e a sacarose(aq) como duas espécies químicas. Da dedução da regra das fases, fica claro que uma espécie química presente em diversas fases contribui apenas com 1 para c, o número de espécies químicas presentes.

A Regra das Fases de Sistemas com Reações

Agora eliminamos a suposição 1 e supomos que reações químicas podem ocorrer. Para cada reação química independente, existe uma condição em equilíbrio $\Sigma_i \nu_i\mu_i = 0$ [Eq. (4.98)], onde os μ_i e os ν_i são os potenciais químicos e coeficientes estequiométricos das espécies da reação. Cada reação química independente oferece uma relação entre os potenciais químicos, e, igual às relações (7.3) a (7.6), cada relação pode ser utilizada para eliminar uma variável entre T, P e as frações molares. Se o número de reações químicas independentes é r, então o número

de variáveis intensivas independentes diminui de r, e a regra das fases (7.7) fica assim

$$f = c - p + 2 - r \tag{7.8}$$

Por reações químicas independentes queremos dizer que nenhuma reação pode ser escrita como uma combinação das outras (Seção 6.5).

Além das relações do equilíbrio químico, pode haver outras restrições às variáveis intensivas do sistema. Por exemplo, suponha que temos um sistema em fase gasosa contendo apenas NH_3; então, adicionamos um catalisador para estabelecer o equilíbrio $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$; além disso, abstemo-nos de introduzir qualquer N_2 ou H_2 de fora. Como todo o N_2 e H_2 vem da dissociação do NH_3, devemos ter $n_{H_2} = 3n_{N_2}$ e $x_{H_2} = 3x_{N_2}$. Essa condição estequiométrica é uma relação adicional entre as variáveis intensivas além da relação de equilíbrio $2\mu_{NH_3} = \mu_{N_2} + 3\mu_{H_2}$. Nas soluções iônicas, a condição de neutralidade elétrica fornece uma relação adicional desse tipo.

Se, além das r condições do equilíbrio químico da forma $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$, existem a restrições adicionais às frações molares que vêm das condições estequiométricas e da eletroneutralidade, então o número de graus de liberdade f é reduzido em a e a regra das fases (7.8) fica

$$f = c - p + 2 - r - a \tag{7.9}^*$$

onde c é o número de espécies químicas, p é o número de fases, r é o número de reações químicas independentes e a é o número de restrições adicionais.

Podemos preservar a forma simples (7.7) para a regra das fases definindo o número de **componentes independentes** c_{ind} como

$$c_{ind} \equiv c - r - a \tag{7.10}$$

A Eq. (7.9), então, fica na seguinte forma

$$f = c_{ind} - p + 2 \tag{7.11}^*$$

Muitos livros chamam c_{ind} simplesmente de número de componentes.

EXEMPLO 7.2 A regra das fases

Para uma solução aquosa do ácido fraco HCN, escreva as condições do equilíbrio químico e determine f e c_{ind}.

O sistema tem as cinco espécies químicas H_2O, HCN, H^+, OH^- e CN^-, então $c = 5$. As duas reações químicas independentes $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ e $HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$ dão duas condições de equilíbrio: $\mu_{H_2O} = \mu_{H^+} + \mu_{OH^-}$ e $\mu_{HCN} = \mu_{H^+} + \mu_{CN^-}$. O sistema tem $r = 2$. Além disso, existe a condição de eletroneutralidade $n_{H^+} = n_{CN^-} + n_{OH^-}$; a divisão por n_{tot} dá a relação de fração molar $x_{H^+} = x_{CN^-} + x_{OH^-}$. (Veja também o Probl. 7.6.) Assim, $a = 1$. A regra das fases (7.9) dá

$$f = c - p + 2 - r - a = 5 - 1 + 2 - 2 - 1 = 3$$

$$c_{ind} = c - r - a = 5 - 2 - 1 = 2$$

O resultado $f = 3$ faz sentido, pois uma vez especificadas as três variáveis intensivas T, P e a fração molar do HCN, todas as frações molares restantes podem ser calculadas usando-se as constantes de equilíbrio da dissociação de H_2O e HCN. Os dois componentes independentes são mais convenientemente considerados como H_2O e HCN.

Exercício

Determine f e c_{ind} para (*a*) uma solução aquosa de HCN e KCN; (*b*) uma solução aquosa de HCN e KCl; (*c*) uma solução aquosa do ácido diprótico fraco H_2SO_3. [*Resposta*: (*a*) 4, 3; (*b*) 4, 3; (*c*) 3, 2.]

EXEMPLO 7.3 A regra das fases

Determine f em um sistema que consiste em $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$, e $CO_2(g)$, onde todo o CaO e o CO_2 vêm da reação $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$.

Uma fase é uma porção homogênea de um sistema, e esse sistema tem três fases: $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$, e $CO_2(g)$. O sistema tem três espécies químicas. Existe uma condição de equilíbrio químico, $\mu_{CaCO_3(s)} = \mu_{CaO(s)} + \mu_{CO_2(g)}$, então, $r = 1$. Há restrições adicionais às frações molares? É verdade que o número de mols de $CaO(s)$ tem de ser igual ao número de mols de CO_2: $n_{CaO(s)} = n_{CO_2(g)}$. No entanto, essa equação não pode ser convertida em uma relação entre as frações molares em cada fase, e não fornece uma relação adicional entre variáveis intensivas. Portanto,

$$c_{\text{ind}} = c - r - a = 3 - 1 - 0 = 2$$

$$f = c_{\text{ind}} - p + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

O valor $f = 1$ faz sentido, pois uma vez que T é fixada, a pressão do gás CO_2 em equilíbrio com o $CaCO_3$ é fixada pela condição de equilíbrio químico, e, assim, P do sistema é fixada.

Exercício

Determine c_{ind} e f para uma mistura na fase gasosa de O_2, O, O^+ e e^-, em que todo O vem da dissociação do O_2 e todo O^+ e e^- vêm da ionização do O. Faça a mais razoável das escolhas de variáveis intensivas independentes. (*Resposta*: 1, 2; T e P.)

Em casos duvidosos, em vez de aplicar (7.9) ou (7.11), geralmente o melhor é primeiramente fazer uma lista das variáveis intensivas e, em seguida, listar todas as relações restritivas independentes entre elas. A subtração dá f. Por exemplo, para o problema que acabamos de apresentar $CaCO_3-CaO-CO_2$, as variáveis intensivas são T, P e as frações molares em cada fase. Como cada fase é pura, sabemos que em cada fase a fração molar de cada um, $CaCO_3$, CaO e CO_2, é 0 ou 1; sendo assim, as frações molares são fixas e não são variáveis. Existe uma relação independente entre variáveis intensivas, a saber, a condição de equilíbrio químico já mencionada. Portanto, $f = 2 - 1 = 1$. Conhecendo-se f, podemos, então, calcular c_{ind} a partir de (7.11), se quisermos c_{ind}.

Em $dG = -S\,dT + V\,dP + \Sigma_i\, \mu_i\, dn_i$, a equação de Gibbs (4.78) para uma fase, o somatório é sobre todas as espécies químicas presentes na fase. Contanto que a fase esteja em equilíbrio químico, é possível mostrar que essa equação permanece válida se o somatório se estende apenas aos componentes independentes da fase; veja o Probl. 7.70. Este é um resultado útil, porque muitas vezes não se sabe a natureza ou os números de mols de algumas das espécies químicas presentes na fase. Por exemplo, em uma solução, o soluto pode ser solvatado por um número desconhecido de moléculas de solvente, e o solvente pode estar dissociado ou associado em uma extensão desconhecida. Apesar dessas reações que produzem muitas espécies, precisamos apenas estender o somatório $\Sigma_i\, \mu_i\, dn_i$ sobre os dois componentes independentes, o soluto e o solvente, e avaliar dn do soluto e do solvente, ignorando solvatação, associação ou dissociação.

Observe as restrições a seguir à aplicabilidade da regra das fases (7.9). Não deve haver quaisquer fronteiras entre as fases. Igualamos as temperaturas das fases, as pressões das fases e os potenciais químicos de um dado componente nas fases. Essas igualdades não necessitam se manter válidas se paredes adiabáticas, rígidas ou impermeáveis separam as fases. O sistema pode somente realizar trabalho P-V. Se, por exemplo, podemos realizar trabalho elétrico sobre o sistema pela aplicação de um campo elétrico, então a intensidade do campo elétrico é uma variável intensiva adicional que deve ser especificada para definir o estado do sistema.

7.2 EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS DE UM COMPONENTE

Nas Seções 7.2 a 7.5, focalizamos o equilíbrio de fases de sistemas com um componente independente. (O Capítulo 12 trata do equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes.) Nessas seções vamos considerar substâncias puras.

Um exemplo é um sistema constituído por uma única fase (sistema monofásico) formado por água líquida pura. Se ignorarmos a dissociação da H_2O, diríamos que apenas uma espécie está presente ($c = 1$), e não há reações ou restrições adicionais ($r = 0, a = 0$); então, $c_{ind} = 1$ e $f = 2$. Se levarmos em conta a dissociação $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, o sistema tem três espécies químicas ($c = 3$), uma condição do equilíbrio químico [$\mu(H_2O) = \mu(H^+) + \mu(OH^-)$] e uma condição de eletroneutralidade ou estequiométrica [$x(H^+) = x(OH^-)$]. Portanto, $c_{ind} = 3 - 1 - 1 = 1$, e $f = 2$. Sendo assim, considerando ou não a dissociação, o sistema tem um componente independente e 2 graus de liberdade (a temperatura e a pressão).

Com $c_{ind} = 1$, a regra das fases (7.11) tem a forma seguinte:

$$f = 3 - p \qquad \text{para } c_{ind} = 1$$

Se $p = 1$, então $f = 2$; se $p = 2$, então $f = 1$; se $p = 3$, então $f = 0$. O f máximo é 2. Para um sistema de um componente, a especificação de no máximo duas variáveis intensivas descreve o estado intensivo. Podemos representar qualquer estado intensivo de um sistema de um componente por um ponto no diagrama bidimensional de P em função de T, onde cada ponto corresponde a uma T e P definidas. Esse diagrama é um **diagrama de fase**.

Um diagrama de fase P-T para água pura é mostrado na Fig. 7.1. As regiões monofásicas são as áreas abertas. Aqui, $p = 1$ e há 2 graus de liberdade, no sentido que tanto P quanto T têm que ser especificadas para descrever o estado intensivo.

Ao longo das curvas (exceto no ponto A) estão presentes duas fases em equilíbrio. Portanto, $f = 1$ ao longo de uma curva. Assim, com líquido e vapor em equilíbrio, podemos variar T em qualquer lugar ao longo da curva AC, mas uma vez que T é fixada, então P, a **pressão de vapor** (**de equilíbrio**) da água líquida à temperatura T, é fixada. O ponto de ebulição de um líquido a uma dada pressão P é a temperatura à qual sua pressão de vapor de equilíbrio é igual a P. O **ponto de ebulição normal** é a temperatura na qual a pressão de vapor do líquido é 1 atm. *A curva AC dá o ponto de ebulição da água como uma função da pressão.* O ponto de ebulição normal da H_2O não é exatamente 100°C; veja a Seção 1.5. Se T é considerado como a variável independente, *a curva AC dá a pressão de vapor da água líquida como uma função da temperatura.* A Fig. 7.1 mostra que o ponto de ebulição a uma dada pressão é a temperatura máxima na qual um líquido estável pode existir àquela pressão.

A mudança da pressão do estado termodinâmico padrão de 1 atm para 1 bar, ocorrida em 1982, não afetou a definição da pressão do ponto de ebulição normal, que permanece a 1 atm.

O ponto A é o **ponto triplo**. Nesse ponto, sólido, líquido e vapor estão em equilíbrio mútuo, e $f = 0$. Como não há quaisquer graus de liberdade, o ponto triplo ocorre a uma T e P definidas. Lembre-se de que o ponto triplo da água é usado como a temperatura de referência para a escala de temperatura termodinâmica. Por definição, a temperatura no ponto triplo da água é exatamente 273,16 K. Observa-se que a pressão no ponto triplo da água é 4,585 torr. A definição atual da escala Celsius t é $t/°C \equiv T/K - 273{,}15$ [Eq. (1.16)]. Assim, a temperatura no ponto triplo da água é exatamente 0,01°C.

O **ponto de fusão** de um sólido a uma dada pressão P é a temperatura à qual sólido e líquido estão em equilíbrio à pressão P. A curva AD na Fig. 7.1 é a curva de equilíbrio sólido-líquido para a H_2O e dá o ponto de fusão do gelo em função da pressão. Observe que o ponto de fusão do gelo diminui lentamente com o aumento da pressão. O **ponto de fusão normal** de um sólido é o ponto de fusão a $P = 1$ atm. Para a água, o ponto de fusão normal é 0,0025°C. O ponto do gelo (Seções 1.3 e 1.5), que ocorre a 0,0001°C, é a temperatura de equilíbrio do gelo e a água líquida *saturada pelo ar* à pressão de 1 atm. (O N_2 e o O_2 dissolvidos diminuem o ponto de congelamento em comparação com o da água pura; veja a Seção 12.3.) Para uma substância pura, o **ponto de congelamento** do líquido a uma dada pressão é igual ao ponto de fusão do sólido.

Ao longo da curva OA existe equilíbrio entre sólido e vapor. O gelo aquecido a uma pressão abaixo de 4,58 torr vai sublimar em vapor ao invés de se fundir em líquido. *A curva* OA *é a curva da pressão de vapor do sólido.* A mecânica estatística mostra que a pressão de vapor de um sólido tende a zero à medida que $T \to 0$ (Probl. 23.42), então, a curva sólido-vapor em um diagrama de fase P-T intercepta a origem (o ponto $P = 0$, $T = 0$).

Suponha que água líquida seja colocada em um recipiente fechado adaptado com o pistão, o sistema seja aquecido até 300ºC, e a pressão do sistema seja fixada em 0,5 atm. Esses valores de T e P correspondem ao ponto R na Fig. 7.1. A fase de equilíbrio em R é H_2O gasoso, então o sistema consiste inteiramente em $H_2O(g)$ a 300ºC e 0,5 atm. Se a pressão do pistão é agora aumentada lentamente enquanto T é mantida constante, o sistema continua gasoso até a pressão do ponto S ser atingida. Em S, o vapor começa a se condensar em líquido, e essa condensação continua a T e P constantes até todo o vapor ter se condensado. Durante a condensação, o volume V do sistema diminui (Fig. 8.4), mas suas variáveis intensivas permanecem fixas. As quantidades de líquido e vapor presentes em S podem ser alteradas variando-se V. Depois que todo o vapor tiver se condensado em S, considere que a pressão do líquido seja aumentada isotermicamente até atingir o ponto Y. Se o sistema agora é resfriado a pressão constante, sua temperatura por fim cairá até a temperatura no ponto I, onde o líquido passa a congelar. A temperatura permanecerá fixa até todo o líquido ter congelado. Mais resfriamento simplesmente diminui a temperatura do gelo.

Suponha que agora comecemos no ponto S com líquido e vapor em equilíbrio e lentamente aqueçamos o sistema fechado, ajustando o volume (se necessário) para manter a presença das fases líquida e de vapor em equilíbrio. O sistema move-se do ponto S ao longo da curva líquido-vapor na direção do ponto C, com T e P aumentando. Durante esse processo, a massa específica da fase líquida diminui por causa da expansão térmica do líquido, e a massa específica da fase vapor aumenta por causa do rápido aumento da pressão de vapor do líquido com T. Por fim, o ponto C é atingido, no qual as massas específicas do vapor e do líquido (e todas as outras propriedades intensivas) ficam iguais uma à outra. Veja a Fig. 7.2. No ponto C, o sistema bifásico torna-se um sistema monofásico, e a curva líquido-vapor termina.

O ponto C é o **ponto crítico**. A temperatura e a pressão nesse ponto são a **temperatura crítica** e a **pressão crítica,** T_c e P_c. Para a água, T_c = 647 K = 374ºC e P_c = 218 atm. A qualquer temperatura acima de T_c, as fases líquida e vapor não podem coexistir em equilíbrio, e a com-

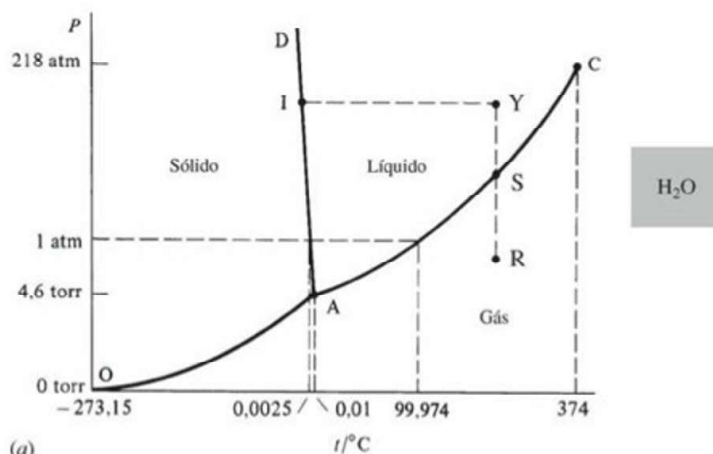
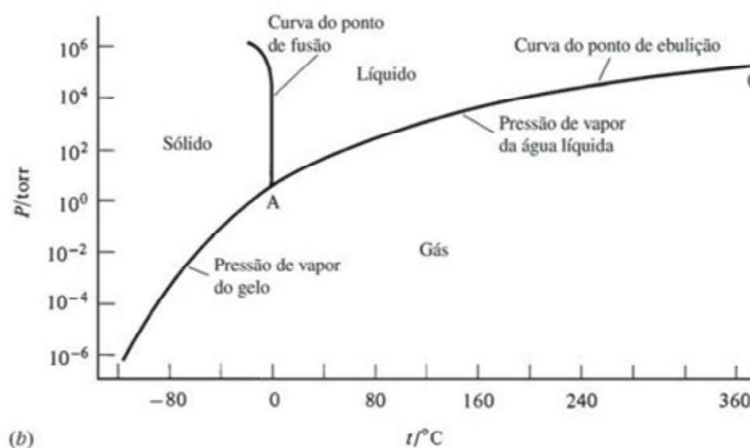



Figura 7.1

Diagrama de fase da H_2O a pressões baixas e moderadas. (a) Esboço do diagrama. (b) Diagrama traçado com exatidão. A escala vertical é logarítmica. (Para o diagrama de fase da H_2O a pressões elevadas, veja a Fig. 7.9*b*.)

pressão isotérmica do vapor não causará condensação, ao contrário da compressão abaixo de T_c. Observe que é possível ir do ponto R (vapor) ao ponto Y (líquido) sem ocorrer condensação variando-se T e P de forma a passar em torno do ponto crítico C sem cruzar a curva líquido-vapor AC. Nesse processo, a massa específica varia continuamente, e há uma transição contínua de vapor para líquido, em vez de uma transição repentina, como na condensação.

O diagrama de fase para o CO_2 é ilustrado na Fig. 7.3. Para o CO_2, um aumento da pressão aumenta o ponto de fusão. A pressão no ponto triplo do CO_2 é 5,1 atm. Portanto, a 1 atm, o CO_2 sólido sublima em vapor quando aquecido em vez de fundir em líquido; daí o nome "gelo seco".

A curva líquido-vapor em um diagrama de fase P-T termina em um ponto crítico. Acima de T_c, não existe nenhuma distinção entre líquido e vapor. Alguém poderia perguntar se a curva sólido-líquido termina ou não em um ponto crítico a pressão elevada. Nunca foi encontrado qualquer ponto crítico sólido-líquido, e acredita-se que tal ponto crítico seja impossível.

Como a condição de equilíbrio a T e P constantes é a minimização de G, *a fase estável em qualquer ponto em um diagrama de fase P-T de sistemas de um componente é aquela com o G_m mais baixo (o μ mais baixo).*

Por exemplo, no ponto S na Fig. 7.1*a*, líquido e vapor coexistem e têm potenciais químicos iguais. Como $(\partial G_m/\partial P)_T = V_m$ [Eq. (4.51)] e $V_{m,gás} \gg V_{m,líq}$, um decréscimo isotérmico de P abaixa substancialmente o potencial químico do vapor, mas só tem um pequeno efeito no μ do líquido. Portanto, diminuir P faz o vapor ter o potencial químico mais baixo, e o vapor fica na fase estável no ponto R.

Também podemos olhar o equilíbrio de fases em termos de efeitos da entalpia (ou energia) e entropia. Temos $\mu_{gás} - \mu_{líq} = H_{m,gás} - H_{m,líq} - T(S_{m,gás} - S_{m,líq})$. O termo ΔH_m favorece o líquido, que tem um H_m menor do que o gás (por causa de atrações intermoleculares no líquido). O termo $-T\Delta S_m$ favorece o gás, que possui uma entropia S_m maior. A T baixa, o termo ΔH_m domina e o líquido é mais estável do que o gás. A T alta, o termo $-T\Delta S_m$ domina e o gás é mais estável. A pressões baixas, o aumento de $S_{m,gás}$ com a queda de P (e aumento de V_m) torna-o mais estável do que o líquido.

Figura 7.2

Massas específicas da água líquida e do vapor d'água, em equilíbrio uma com a outra, representadas graficamente em função da temperatura. Na temperatura crítica de 374°C, essas massas específicas ficam iguais.

Entalpias e Entropias das Mudanças de Fase

Uma mudança de fase a T e P constantes geralmente vem acompanhada de uma variação de entalpia, muitas vezes chamada de **calor** (**latente**) da transição. (Certas mudanças de fase especiais têm $\Delta H = 0$; veja a Seção 7.5). Existem **entalpias** ou **calores de fusão** (sólido → líquido), de **sublimação** (sólido → gás), de **vaporização** (líquido → gás) e de **transição** (sólido → sólido – veja a Seção 7.4), simbolizados por $\Delta_{fus}H$, $\Delta_{sub}H$, $\Delta_{vap}H$ e $\Delta_{trs}H$.

A Fig. 7.1 mostra que equilíbrios de fusão, sublimação e vaporização existem, cada um deles, numa faixa de T (e P). Os valores de ΔH para esses processos variam à medida que a temperatura do equilíbrio de fases varia. Por exemplo, o ΔH_m de vaporização da água para pontos ao longo da curva AC de equilíbrio líquido-vapor, na Fig. 7.1, está representada graficamente na Fig. 7.4 como uma função da temperatura de equilíbrio líquido-vapor. Observe

Figura 7.3

Diagrama de fase do CO_2. A pressão no ponto triplo do CO_2 de 5,1 atm é uma das mais altas conhecidas. Para a maioria das substâncias, a pressão no ponto triplo fica abaixo de 1 atm. A escala vertical é logarítmica. A pressão crítica é de 74 bar.

Figura 7.4

Entalpia molar de vaporização da água líquida em função da temperatura. Na temperatura crítica de 374°C, $\Delta_{vap}H$ torna-se zero.

a rápida queda de $\Delta_{vap}H_m$ à medida que se chega nas proximidades da temperatura crítica de 374ºC.

Temos $\Delta_{vap}H = \Delta_{vap}U + P\,\Delta_{vap}V$, onde geralmente $P\,\Delta_{vap}V \ll \Delta_{vap}U$. O termo $\Delta_{vap}U$ é a diferença entre energias de interações intermoleculares do gás e líquido: $\Delta_{vap}U = U_{intermol,gás} - U_{intermol,líq}$. Se P é baixa ou moderada (bem abaixo da pressão de ponto crítico), então $U_{m,intermol,gás} \approx 0$ e $\Delta_{vap}H_m \approx \Delta_{vap}U_m \approx -U_{m,intermol,líq}$. Portanto, $\Delta_{vap}H_m$ é uma medida da intensidade das interações intermoleculares no líquido. Para substâncias que são líquidas à temperatura ambiente, os valores de $\Delta_{vap}H_m$ no ponto de ebulição normal vão de 20 para 50 kJ/mol. Cada molécula em um líquido interage com diversas outras moléculas, de forma que a energia molar para a interação entre duas moléculas é substancialmente menor que $\Delta_{vap}H_m$. Por exemplo, a principal interação entre as moléculas de H_2O é a ligação hidrogênio. Se supusermos que, a 0ºC, cada átomo de H na $H_2O(l)$ participa de uma ligação hidrogênio, então existem duas vezes mais ligações H na forma de moléculas de H_2O, e o valor de $\Delta_{vap}H_m$ de 45 kJ/mol indica uma energia de 22 kJ/mol para cada ligação H. Os valores de $\Delta_{vap}H_m$ são substancialmente menores que as energias das ligações químicas, que são de 150 a 800 kJ/mol (Tabela 19.1).

Uma regra aproximada para relacionar entalpias e entropias de líquidos com as dos gases é a **regra de Trouton**, que estabelece que $\Delta_{vap}S_{m,p.eb.n}$ para vaporização de um líquido em seu ponto de ebulição normal (p.eb.n) é aproximadamente $10\frac{1}{2}R$:

$$\Delta_{vap}S_{m,p.eb.n.} = \Delta_{vap}H_{m,p.eb.n.}/T_{p.eb.n.} \approx 10\tfrac{1}{2}\,R = 21\text{ cal/(mol K)} = 87\text{ J/(mol K)}$$

A regra de Trouton falha para líquidos altamente polares (principalmente líquidos com ligações hidrogênio) e para líquidos que fervem abaixo de 150 K ou acima de 1000 K (veja Tabela 7.1). A precisão da regra de Trouton pode ser melhorada substancialmente tomando-se

$$\Delta_{vap}S_{m,p.eb.n.} \approx 4{,}5R + R\ln\,(T_{p.eb.n.}/\text{K}) \qquad (7.12)$$

Para $T_{p.eb.n} \approx 400$ K, a Eq. (7.12) dá $\Delta_{vap}S_{m,p.eb.n} \approx 4{,}5R + R\ln 400 = 10{,}5R$, que é a regra de Trouton. A Eq. (7.12) foi descoberta diversas vezes por vários cientistas e é a *regra de Trouton-Hildebrand-Everett*. Veja L. K. Nash, *J. Chem. Educ.*, **61**, 981 (1984) para sua história. O conteúdo físico da Eq. (7.12) é que $\Delta_{vap}S_m$ é aproximadamente o mesmo para líquidos não associados quando são evaporados até o mesmo volume molar em fase gasosa. O termo $R\ln(T_{p.eb.n}/\text{K})$ corrige diferentes volumes molares dos gases aos diferentes pontos de ebulição; veja Probl. 7.20.

A Tabela 7.1 fornece dados de ΔS_m e ΔH_m para a fusão (fus) no ponto de fusão normal (p.f.n) e vaporização no ponto de ebulição normal. Os valores listados de $\Delta_{vap}S_{m,p.eb.n}$ previsto

TABELA 7.1

Entalpias e Entropias de Fusão e Vaporização[a]

Substância	T_{nmp}/K	$\Delta_{fus}H_m$/kJ/mol	$\Delta_{fus}S_m$/J/(mol K)	$T_{p.eb.n.}$/K	$\Delta_{vap}H_m$/kJ/mol	$\Delta_{vap}S_m$/J/(mol K)	$\Delta_{vap}S_m^{THE}$/J/(mol K)
Ne	24,5	0,335	13,6	27,1	1,76	65,0	64,8
N_2	63,3	0,72	11,4	77,4	5,58	72,1	73,6
Ar	83,8	1,21	14,4	87,3	6,53	74,8	74,6
C_2H_6	89,9	2,86	31,8	184,5	14,71	79,7	80,8
$(C_2H_5)_2O$	156,9	7,27	46,4	307,7	26,7	86,8	85,1
NH_3	195,4	5,65	28,9	239,7	23,3	97,4	83,0
CCl_4	250,0	2,47	9,9	349,7	30,0	85,8	86,1
H_2O	273,2	6,01	22,0	373,1	40,66	109,0	86,7
I_2	386,8	15,5	40,1	457,5	41,8	91,4	88,3
Zn	693,0	7,38	10,7	1184,0	115,6	97,6	96,3
NaCl	1074,0	28,2	26,2	1738,0	171,0	98,4	99,4

$\Delta_{fus}H_m$ e $\Delta_{fus}S_m$ são os pontos de fusão normais (p.f.n). $\Delta_{vap}H_m$ e $\Delta_{vap}S_m$ estão no ponto de ebulição normal (p.eb.n.). $\Delta_{vap}S_m^{THE}$ é o valor de $\Delta_{vap}S_m$ do ponto de ebulição normal previsto pela regra de Trouton-Hildebrand-Everett.

pela regra de Trouton-Hildebrand-Everett (THE) indicam que essa regra funciona bem para líquidos que entram em ebulição em temperaturas baixas, moderadas e elevadas, mas falha em relação a líquidos com ligações hidrogênio. À medida que aumentam as atrações intermoleculares, tanto $\Delta_{vap}H_m$ quanto $T_{p.eb.n}$ aumentam.

Geralmente, $\Delta_{vap}H_{m,p.eb.n}$ é substancialmente maior que $\Delta_{fus}H_{m,p.f.n}$. $\Delta_{fus}S_{m,p.f.n}$ varia muito de composto para composto, ao contrário de $\Delta_{vap}S_{m,p.eb.n}$. Surpreendentemente, o $\Delta_{fus}H$ para o ^{3}He entre 0 e 0,3 K é ligeiramente negativo; para se congelar ^{3}He líquido, a T e P constantes, abaixo de 0,3 K, é preciso aquecê-lo.

Muito embora a $H_2O(g)$ não seja termodinamicamente estável a 25°C e 1 bar, pode-se usar a pressão de vapor experimental da $H_2O(l)$ a 25°C para calcular $\Delta_f G^\circ_{298}$ da $H_2O(g)$. Veja os Probls. 7.67 e 8.36.

7.3 A EQUAÇÃO DE CLAPEYRON

A equação de Clapeyron dá o coeficiente angular dP/dT de uma curva de equilíbrio bifásico em um diagrama de fase P-T de um sistema de um componente. Para deduzi-la, consideramos dois pontos infinitesimalmente próximos 1 e 2 em uma dessas curvas (Fig. 7.5). A curva na Fig. 7.5 poderia envolver equilíbrio sólido-líquido, sólido-vapor, ou líquido-vapor ou até equilíbrio sólido-sólido (Seção 7.4). Chamaremos as duas fases envolvidas de α e β. A condição para o equilíbrio de fases é $\mu^\alpha = \mu^\beta$. Não é necessário nenhum subscrito, pois só temos um componente. Para uma substância pura, μ é igual a G_m [Eq. (4.86)]. Portanto, $G^\alpha_m = G^\beta_m$ para qualquer ponto na curva de equilíbrio α-β. *As energias de Gibbs molares das fases de sistemas de um componente em equilíbrio são iguais*. No ponto 1, Fig. 7.5, temos, assim, $G^\alpha_{m,1} = G^\beta_{m,1}$. Da mesma forma, no ponto 2, $G^\alpha_{m,2} = G^\beta_{m,2}$, ou $G^\alpha_{m,1} + dG^\alpha_m = G^\beta_{m,1} + dG^\beta_m$, onde dG^α_m e dG^β_m são as variações infinitesimais das energias de Gibbs molares das fases α e β à medida que vamos do ponto 1 ao ponto 2. O emprego de $G^\alpha_{m,1} = G^\beta_{m,1}$ na última equação dá

Figura 7.5

Dois pontos vizinhos em uma linha de duas fases em um sistema de um componente.

$$dG^\alpha_m = dG^\beta_m \qquad (7.13)$$

Para uma substância pura em uma fase, a grandeza intensiva G_m é uma função apenas de T e P: $G_m = G_m(T, P)$, e sua diferencial total é dada por (1.30) como $dG_m = (\partial G_m/\partial T)_P\, dT + (\partial G_m/\partial P)_T\, dP$. Porém, as equações em (4.51) dão $(\partial G_m/\partial T)_P = -S_m$ e $(\partial G_m/\partial P)_T = V_m$. Então, para uma fase pura temos

$$dG_m = -S_m\, dT + V_m\, dP \quad \text{sistema monofásico, um componente} \qquad (7.14)$$

A Eq. (7.14) aplica-se a sistemas abertos e fechados. Uma maneira rápida de obter (7.14) é dividir $dG = -S\, dT + V\, dP$ por n. Ainda que $dG = -S\, dT + V\, dP$ se aplique a um sistema fechado, G_m é uma propriedade intensiva e não é afetada por uma variação do tamanho do sistema.

O uso de (7.14) em (7.13) dá

$$-S^\alpha_m\, dT + V^\alpha_m\, dP = -S^\beta_m\, dT + V^\beta_m\, dP \qquad (7.15)$$

onde dT e dP são as variações infinitesimais de T e P na ida do ponto 1 até o ponto 2 ao longo da curva de equilíbrio α-β. Reescrevendo (7.15), temos

$$(V^\alpha_m - V^\beta_m)\, dP = (S^\alpha_m - S^\beta_m)\, dT \qquad (7.16)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^\alpha_m - S^\beta_m}{V^\alpha_m - V^\beta_m} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \qquad \mathbf{(7.17)^*}$$

onde ΔS e ΔV são as variações de entropia e de volume para a transição de fase $\beta \to \alpha$. Para a transição de $\alpha \to \beta$, ΔS e ΔV têm cada sinal invertido, e seu quociente fica inalterado, então, não importa qual fase chamamos de α.

Para uma mudança de fase reversível (em equilíbrio), temos $\Delta S = \Delta H/T$, Eq. (3.25). A Eq. (7.17) fica assim

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\,\Delta V_m} = \frac{\Delta H}{T\,\Delta V} \quad \text{equilíbrio entre duas fases, um componente} \qquad \mathbf{(7.18)^*}$$

A Eq. (7.18) é a **equação de Clapeyron**, também chamada de *equação de Clausius-Clapeyron*. Sua dedução não envolveu quaisquer aproximações, e (7.18) é um resultado exato para um sistema de um componente.

Para uma transição de líquido para vapor, ΔH e ΔV são positivos; desse modo, dP/dT é positivo. A curva líquido-vapor em um diagrama de fase *P-T* de um sistema de um componente tem coeficiente angular positivo. O mesmo é verdade para a curva sólido-vapor. Para uma transição de sólido para líquido, ΔH é praticamente sempre positivo; ΔV geralmente é positivo, mas é negativo em alguns poucos casos, por exemplo, H_2O, Ga e Bi. Por causa da diminuição do volume para a fusão do gelo, a curva de equilíbrio sólido-líquido é inclinada para a esquerda no diagrama *P-T* da água (Fig. 7.1). Para quase todas as outras substâncias, a curva sólido-líquido tem coeficiente angular positivo (conforme na Fig. 7.3). O fato de o ponto de fusão do gelo diminuir com um aumento de pressão está de acordo com o princípio de Lê Châtelier (Seção 6.6), que prevê que um aumento da pressão deslocará o equilíbrio para o lado com o menor volume. A água líquida tem um volume menor que a mesma massa de gelo.

Para fusão, ΔV_m é muito menor que para sublimação ou vaporização. Portanto, a equação de Clapeyron (7.18) mostra que a curva de equilíbrio sólido-líquido em um diagrama de fase de *P* em função de *T* será muito mais inclinada que as curvas sólido-vapor ou líquido-vapor (Fig. 7.1).

Equilíbrio Líquido–Vapor e Sólido–Vapor

Para o equilíbrio de fases entre um gás e um líquido ou sólido, $V_{m,gás}$ é muito maior que $V_{m,líq}$ ou $V_{m,sólido}$, a menos que *T* esteja próximo da temperatura crítica, em cujo caso as massas específicas do vapor e do líquido são próximas (Fig. 7.2). Assim, quando uma das fases é um gás, $\Delta V_m = V_{m,gás} - V_{m,líq\ ou\ sólido} \approx V_{m,gás}$. Se admitirmos que o vapor se comporta de maneira próxima da ideal, então $V_{m,gás} \approx RT/P$. Essas duas aproximações dão $\Delta V_m \approx RT/P$, e a equação de Clapeyron (7.18) fica assim

$$dP/dT \approx P\,\Delta H_m/RT^2$$

$$\frac{d\ln P}{dT} \approx \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad \text{equilíbrio sólido-gás ou líquido-gás, longe de } T_c \qquad \textbf{(7.19)*}$$

Figura 7.6

Representação gráfica de ln *P* (onde *P* é a pressão de vapor) em função de $1/T$ para a água em temperaturas de 45ºC até 25ºC. Se $10^3(K/T) = 3{,}20$, então $1/T = 0{,}00320\ K^{-1}$ e $T = 312$ K.

uma vez que $dP/P = d\ln P$. Observe a semelhança com a equação de van't Hoff (6.36). A Eq. (7.19) não se mantém válida a temperaturas próximas da temperatura crítica T_c, onde a massa específica do gás é alta, o vapor fica longe de ser ideal e o volume do líquido não é desprezível em comparação com o volume do gás. A Eq. (7.19) é chamada de **equação de Clausius–Clapeyron** na maioria dos textos de físico-química. No entanto, a maioria dos textos de termodinâmica em física e engenharia usa o nome de equação de Clausius–Clapeyron referindo-se à Eq. (7.18).

Considerando que $d(1/T) = -(1/T^2)\,dT$, a Eq. (7.19) pode ser escrita da seguinte forma

$$\frac{d\ln P}{d(1/T)} \approx \frac{-\Delta H_m}{R} \quad \text{equilíbrio sólido-gás ou líquido-gás, longe de } T_c \qquad (7.20)$$

A grandeza $\Delta H_m = H_{m,gás} - H_{m,líq}$ (ou $H_{m,gás} - H_{m,sólido}$) depende da temperatura da transição de fase. Uma vez que *T* da transição seja especificada, a pressão de transição é fixa, então *P* não é uma variável independente ao longo da curva de equilíbrio. De (7.20), uma representação gráfica de ln *P* em função de $1/T$ tem coeficiente angular $-\Delta H_{m,T}/R$, à temperatura *T*, e a medição desse coeficiente angular em várias temperaturas permite que ΔH_m de vaporização ou sublimação seja determinado a cada temperatura. Se o intervalo de temperatura não for muito amplo e se não estivermos próximos de T_c, o ΔH_m variará apenas ligeiramente e a curva será quase linear (Fig. 7.6). Estritamente falando, não podemos tirar o log de uma grandeza com unidades. Para contornar essa questão, observe que $d\ln P = d\ln(P/P^\dagger)$, onde $P^\dagger$ é qualquer pressão fixa conveniente tal como 1 torr, 1 bar, ou 1 atm; assim, representamos graficamente $\ln(P/P^\dagger)$ em função de $1/T$.

Se fizermos uma terceira aproximação e tomarmos ΔH_m como constante ao longo da curva de equilíbrio, a integração de (7.19) dará

$$\int_1^2 d\ln P \approx \Delta H_m \int_1^2 \frac{1}{RT^2}\, dT$$

$$\ln\frac{P_2}{P_1} \approx -\frac{\Delta H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{equilíbrio sólido-gás ou líquido-gás, longe de } T_c \qquad (7.21)$$

Se P_1 é 1 atm, então T_1 é o ponto de ebulição normal $T_{\text{p.eb.n}}$. Removendo de (7.21) o subscrito desnecessário 2, temos

$$\ln(P/\text{atm}) \approx -\Delta H_m/RT + \Delta H_m/RT_{\text{p.eb.n.}} \quad \text{equilíbrio líquido-gás, longe de } T_c \qquad (7.22)$$

Na realidade, $\Delta_{vap}H_m$ é razoavelmente constante apenas em uma pequena faixa de temperaturas (Fig. 7.4), e (7.21) e (7.22) não devem ser aplicadas em uma faixa ampla de T. A integração de (7.18) levando-se em conta a variação ΔH_m com a temperatura, a não idealidade do gás e o volume do líquido é discutida em *Poling, Prausnitz e O'Connell*, Cap. 7; veja ainda *Denbigh*, Seções 6.3 e 6.4. Para a integração exata de (7.18), veja L. Q. lobo e A. Ferreira, *J. Chem. Thermodynamics*, **33**, 1597 (2001).

A Eq. (7.22) dá $P/\text{atm} \approx Be^{-\Delta H_m/RT}$, onde $B \equiv e^{\Delta H_m/RT_{\text{p.eb.n}}}$ para líquidos. A função exponencial nessa equação dá um rápido aumento da pressão de vapor com a temperatura para sólidos e líquidos. Os dados de pressão de vapor para gelo e água líquida são representados graficamente na Fig. 7.1*b*. À medida que T vai de $-$ 111°C até $-$ 17°C, a pressão de vapor do gelo aumenta por um fator de 10^6, indo de 10^{-6} torr para 1 torr. A pressão de vapor da água líquida vai de 4,6 torr, à temperatura no ponto triplo de 0,01°C, para 760 torr, no ponto de ebulição normal de 99,97°C, para 165000 torr à temperatura crítica de 374°C. À medida que T aumenta, a fração de moléculas no líquido ou sólido com energia cinética suficiente para escapar das atrações das moléculas vizinhas se eleva rapidamente, levando a um rápido aumento da pressão de vapor.

As pressões de vapor dos líquidos são medidas com um manômetro. As baixas pressões de vapor dos sólidos podem ser determinadas medindo-se a velocidade de diminuição da massa devido ao vapor que escapa através de um pequeno orifício de área conhecida – veja Seção 14.6.

As pressões de vapor são afetadas ligeiramente por uma pressão externa aplicada tal como a do ar em uma sala; veja o Probl. 7.66.

EXEMPLO 7.4 Variação da pressão de vapor com a temperatura

O ponto de ebulição normal do etanol é 78,3 °C, e, a essa temperatura, $\Delta_{vap}H_m$ = 38,9 kJ/mol. A que valor P deve ser reduzido se quisermos ferver o etanol a 25,0°C em uma destilação a vácuo?

O ponto de ebulição é a temperatura na qual a pressão de vapor do líquido se iguala à pressão aplicada P sobre o líquido. O valor desejado da pressão aplicada P é, dessa forma, a pressão de vapor do etanol a 25°C. Para resolver o problema, temos que determinar a pressão de vapor do etanol a 25°C. Sabemos que a pressão de vapor no ponto de ebulição normal é 760 torr. A variação da pressão de vapor com a temperatura é dada pela forma aproximada (7.19) da equação de Clapeyron: $d\ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$. Se a variação $\Delta_{vap}H_m$ com a temperatura é ignorada, a integração dá [Eq. (7.21)]:

$$\ln\frac{P_2}{P_1} \approx -\frac{\Delta H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Seja o estado 2 o estado do ponto de ebulição normal com T_2 = (78,3 + 273,2) K = 351,5 K e P_2 = 760 torr. Temos T_1 = (25,0 + 273,2) K = 298,2 K e

$$\ln\frac{760\text{ torr}}{P_1} \approx -\frac{38{,}9\times 10^3\text{ J/ mol}}{8{,}314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}}\left(\frac{1}{351{,}5\text{ K}} - \frac{1}{298{,}2\text{ K}}\right) = 2{,}38$$

$$760\text{ torr}/P_1 \approx 10{,}8, \qquad P_1 \approx 70\text{ torr}$$

A pressão de vapor experimental do etanol a 25°C é 59 torr. O erro substancial em nosso resultado é devido à não idealidade do vapor (que resulta principalmente das forças de ligações hidrogênio entre as moléculas de vapor) e à variação $\Delta_{vap}H_m$ com a temperatura; a 25°C, o $\Delta_{vap}H_m$ do etanol é 42,5 kJ/mol, substancialmente mais elevado que seu valor de 78,3°C. Para um cálculo melhor, veja o Probl. 7.25.

Exercício

O ponto de ebulição normal do Br_2 é 58,8°C, e sua pressão de vapor a 25°C é 0,2870 bar. Estime o $\Delta_{vap}H_m$ médio do Br_2 nessa faixa de temperatura. (*Resposta*: 30,7 kJ/mol.)

Exercício

Use os dados da Tabela 7.1 para estimar o ponto de ebulição do Ar a 1,50 atm. (*Resposta*: 91,4 K.)

Exercício

Use a Fig. 7.6 para determinar o coeficiente angular da curva de ln P em função de $1/T$ para a vaporização da H_2O próximo de 35°C. Em seguida, utilize esse coeficiente angular para determinar o $\Delta_{vap}H_m$ da H_2O a 35°C. (*Respostas*: − 5400 K, 45 kJ/mol.)

Equilíbrio Sólido–Líquido

Para uma transição sólido–líquido, a Eq. (7.19) não se aplica. Para fusão (mistura), as equações de Clapeyron (7.18) e (7.17) são escritas como $dP/dT = \Delta_{fus}S/\Delta_{fus}V = \Delta_{fus}H/(T\,\Delta_{fus}V)$. A multiplicação por T e a integração dão

$$\int_1^2 dP = \int_1^2 \frac{\Delta_{fus}S}{\Delta_{fus}V}\,dT = \int_1^2 \frac{\Delta_{fus}H}{T\,\Delta_{fus}V}\,dT \tag{7.23}$$

As grandezas $\Delta_{fus}S$ ($\equiv S_{líq} - S_{sólido}$), $\Delta_{fus}H$, e $\Delta_{fus}V$ variam ao longo da curva de equilíbrio sólido-líquido devido a variações em T_{fus} e P_{fus} ao longo dessa curva. Todavia, a inclinação acentuada da curva de fusão P em função de T (Fig. 7.1*b*) indica que, a menos que $P_2 - P_1$ seja muito grande, a variação da temperatura T_{fus} do ponto de fusão será bastante pequena. Além disso, as propriedades dos sólidos e líquidos variam apenas lentamente com a pressão (Seção 4.4). Portanto, a menos que $P_2 - P_1$ seja bastante grande, podemos aproximar $\Delta_{fus}S$, $\Delta_{fus}H$ e $\Delta_{fus}V$ como constantes. Para integrar (7.23), podemos supor ou que $\Delta_{fus}S/\Delta_{fus}V$ é constante ou que $\Delta_{fus}H/\Delta_{fus}V$ é constante. Para pequenas variações do ponto de congelamento, essas duas aproximações dão resultados semelhantes, podendo ser utilizada qualquer uma. Para variações substanciais do ponto de congelamento, nenhuma das duas aproximações é exata para transições sólido-líquido. No entanto, observa-se que as curvas de equilíbrio para muitas transições sólido-sólido (Seção 7.4) em diagramas de fase de P em função de T são quase retas em uma ampla faixa de temperatura. O coeficiente angular constante $dP/dT = \Delta_{trs}S/\Delta_{trs}V$ para essas transições sólido-sólido significa que tomar $\Delta_{trs}S/\Delta_{trs}V$ é geralmente uma boa aproximação nesse caso.

Se aproximamos $\Delta_{fus}S/\Delta_{fus}V$ como constantes, então (7.23) fica assim

$$P_2 - P_1 \approx \frac{\Delta_{fus}S}{\Delta_{fus}V}(T_2 - T_1) = \frac{\Delta_{fus}H}{T_1\,\Delta_{fus}V}(T_2 - T_1) \quad \text{equilíbrio sólido-líquido, } T_2 - T_1 \text{ pequeno} \tag{7.24}$$

Se aproximamos $\Delta_{fus}H$ e $\Delta_{fus}V$ como constantes, a Eq. (7.23) dá

$$P_2 - P_1 \approx \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V}\ln\frac{T_2}{T_1} \quad \text{equilíbrio sólido-líquido, } T_2 - T_1 \text{ pequeno} \tag{7.25}$$

EXEMPLO 7.5 Efeitos da pressão no ponto de fusão

Determine o ponto de fusão do gelo a 100 atm. Utilize dados do Probl. 2.49.

Como se trata de um equilíbrio sólido-líquido, a Eq. (7.24) se aplica. [*Um erro frequente dos alunos é aplicar a Eq. (7.19) aos equilíbrios sólido-líquido.*] Para 1 g de gelo, $\Delta_{fus}H = 333{,}6$ J e as massas específicas dão $\Delta_{fus}V \equiv V_{líq} - V_{sólido} = 1{,}000\text{ cm}^3 - 1{,}091\text{ cm}^3 = -0{,}091\text{ cm}^3$. Seja 1 o ponto de fusão normal. Então, $P_2 - P_1 = 100\text{ atm} - 1\text{ atm} = 99$ atm, e (7.24) fica da seguinte forma

$$99\text{ atm} \approx \frac{333{,}6\text{ J}}{(273{,}15\text{ K})(-0{,}091\text{ cm}^3)}\Delta T$$

$$\Delta T = -7{,}38\text{ K cm}^3\text{ atm/ J}$$

Agora usamos dois valores de R para converter cm^3 atm em joules, de forma a eliminar cm^3 atm/J.

$$\Delta T = -7{,}38\text{ K}\frac{\text{cm}^3\text{ atm}}{\text{J}}\frac{8{,}314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}}{82{,}06\text{ cm}^3\text{ atm mol}^{-1}\text{ K}^{-1}} = -0{,}75\text{ K}$$

Dessa forma, $T_2 = 273{,}15\text{ K} - 0{,}75\text{ K} = 272{,}40$ K. O aumento da pressão de 99 atm diminuiu o ponto de fusão em apenas 0,75 K para $-$ 0,75°C.

Exercício

Repita esse problema supondo que $\Delta_{fus}H/\Delta_{fus}V$ sejam constantes. (*Resposta*: 272,40 K.)

Exercício

No ponto de fusão normal do NaCl, 801°C, sua entalpia de fusão é 28,8 kJ/mol, a massa específica do sólido é $2{,}16_5$ g/cm^3 e a massa específica do líquido é $1{,}73_3$ g/cm^3. Que aumento de pressão é necessário para elevar o ponto de fusão em 1,00°C? (*Resposta*: 39 atm.)

A Eq. (7.24) é geralmente exata até uma centena de atmosferas, mas falha para diferenças maiores de pressão, devido a variações de $\Delta_{fus}S$, $\Delta_{fus}V$, e $\Delta_{fus}H$ com variações de T e P ao longo da curva de equilíbrio. Por exemplo, na curva de equilíbrio sólido-líquido da H_2O foram observados os seguintes dados:

t	0°C	−5°C	−20°C
P/atm	1	590	1910
$(\Delta_{fus}H/\Delta_{fus}V)$/(kJ/cm^3)	−3,71	−3,04	−1,84
$(\Delta_{fus}S/\Delta_{fus}V)$/(J/cm^3-K)	−13,6	−11,3	−7,26

Para a maioria das substâncias, $\Delta_{fus}V \equiv V_{líq} - V_{sólido}$ é positivo. Os líquidos são mais compressíveis que os sólidos, de forma que à medida que P_{fus} aumenta, $V_{líq}$ diminui mais rápido que $V_{sólido}$ e $\Delta_{fus}V$ diminui. Para umas poucas substâncias, $\Delta_{fus}V$ é positivo a valores de P_{fus} baixos e torna-se negativo a P_{fus} elevado. Nesse caso, o coeficiente angular da curva sólido-líquido muda de sinal a pressões altas, produzindo um máximo no ponto de fusão à pressão onde $\Delta_{fus}V = 0$. A Fig. 7.7 ilustra a curva do ponto de fusão no diagrama de fase de P em função de T para o európio.

Na aplicação da equação de Clapeyron $dP/dT = \Delta H/(T\,\Delta V)$ às transições de fase que envolvem apenas fases condensadas (sólido-líquido ou sólido-sólido), fizemos a aproximação de considerarmos ΔV como constante e de fazermos o cálculo de ΔV a partir das massas específicas experimentais das duas fases. Na aplicação da equação de Clapeyron à transições que envolvem uma fase gasosa (sólido-gás ou líquido-gás), ignoramos o V da fase condensada e aproximamos ΔV por $V_{gás}$ e utilizamos a aproximação dos gases ideais para o volume do gás; essas aproximações são válidas bem abaixo do ponto crítico.

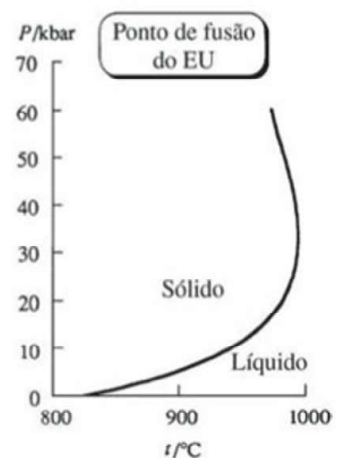



Figura 7.7

Ponto de fusão do európio em função da pressão. (A curva do ponto de fusão da grafita também mostra um máximo de temperatura.)

$\Delta_{vap}H_m$ a Partir de Ajustes dos Mínimos Quadrados Lineares e Não Lineares

O Exemplo 7.6 mostra como é utilizada uma planilha eletrônica para determinar $\Delta_{vap}H_m$ a partir de dados de pressão de vapor.

EXEMPLO 7.6 $\Delta_{vap}H_m$ a partir de ajustes dos mínimos quadrados lineares e não lineares

Os dados exatos de pressão de vapor para a água são [H. F. Stimson, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **73A**, 493 (1969)]

t_{68}/°C	40	50	60	70	80
P/torr	55,364	92,592	149,510	233,847	355,343

onde as temperaturas e pressões são obtidas com precisão de cerca de 10^{-4}% e 10^{-3}%, respectivamente, e t_{68} representa a atualmente obsoleta Escala Internacional de Temperatura de 1968. Determine o $\Delta_{vap}H_m$ da água a 60°C.

Se forem feitas as três aproximações que dão a Eq. (7.19), então as Eqs. (7.20) e (7.22) mostram que uma representação gráfica de ln (P/torr) em função de $1/T$ será uma reta com coeficiente angular de $-\Delta H_m/R$. Utilizamos o Apêndice II de *Quinn* para converter as temperaturas para a EIT-90 (Seção 1.5). Os dados são registrados em uma planilha eletrônica (Fig. 7.8) e ln (P/torr) e $1/T$ são calculados nas colunas D e E. Para as colunas B, D e E, apenas as fórmulas da linha 3 precisam ser digitadas; as outras são produzidas usando Copiar e Colar (ou, no Excel, arrastando o pequeno retângulo à direita inferior de uma célula selecionada). Ao usar o Excel 2003 para obter os coeficientes m e b, que dão os melhores ajustes dos mínimos quadrados à reta $y = mx + b$, escolha Análise de Dados no menu Ferramentas e, em seguida, selecione Regressão na lista em cascata e clique em OK. Se Análise de Dados não constar do menu Ferramentas, escolha Suplementos no menu Ferramentas, marque Ferramentas de Análise e clique em OK. (No Excel 2007, clique na aba Dados e, então, clique em Análise de Dados e escolha Regressão. Se Análi-

	A	B	C	D	E	F	G
1	Pressão de vapor de H2O CC eq. mín. quad.						
2	t_{90}/C	T/K	P/torr	ln P/torr	1/T	P(val aj. e exp)	quad.res.
3	39,99	313,14	55,364	4,01393	0,003193	55,58574	0,04917
4	49,987	323,137	92,592	4,5282	0,003095	92,37595	0,046677
5	59,984	333,134	149,51	5,00736	0,003002	148,9069	0,363762
6	69,982	343,132	233,847	5,45467	0,002914	233,4571	0,152036
7	79,979	353,129	355,343	5,87308	0,002832	356,7985	2,118484
8						soma quad.	2,73013
9						b	m
10						20,43627	-5141,24

	A	B	C	D	E	F	G
1	pressão de vapor						
2	t_{90}/C	T/K	P/torr	ln P/torr	1/T	P(val aj. e exp)	quad.res.
3	=40-0,01	=A3+273,15	55,364	=LN(C3)	=1/B3	=EXP($F$10+$G$10/B3)	=(F3-C3)^2
4	=50-0,013	=A4+273,15	92,592	=LN(C4)	=1/B4	=EXP($F$10+$G$10/B4)	=(F4-C4)^2
5	=60-0,016	=A5+273,15	149,51	=LN(C5)	=1/B5	=EXP($F$10+$G$10/B5)	=(F5-C5)^2
6	=70-0,018	=A6+273,15	233,847	=LN(C6)	=1/B6	=EXP($F$10+$G$10/B6)	=(F6-C6)^2
7	=80-0,021	=A7+273,15	355,343	=LN(C7)	=1/B7	=EXP($F$10+$G$10/B7)	=(F7-C7)^2
8						soma#quad.	=SOMA(G3:G7)
9						b	m
10						20,43627	-5141,24

Figura 7.8

Planilha eletrônica para determinar $\Delta_{vap}H_m$. A vista inferior apresenta as fórmulas.

se de Dados não estiver na aba Dados, clique no botão Office, à esquerda superior, e, em seguida, clique em Opções do Excel; clique em Suplementos e escolha Suplementos do Excel na caixa Gerenciar. Clique em Ir. Na caixa de Suplementos disponíveis, clique na caixa de marcação de Ferramentas de Análise e clique em OK.) Na caixa de diálogo que se abre após Regressão ser escolhida, entre com `D3:D7` na Faixa Y de Entrada e `E3:E7` na Faixa X de Entrada. Clique no botão de Faixa de Saída e entre com uma célula tal como A14 como a célula esquerda superior dos dados de saída do ajuste dos mínimos quadrados. Clique na caixa Resíduos e na caixa Gráfico de Resíduos, e clique em OK. Você obtém uma grande quantidade de dados estatísticos como saída. As constantes desejadas b e m são os dois números listados sob o título Coeficientes. Encontra-se 20,4363 como a interseção b e $-$ 5141,24 como o coeficiente angular m (o coeficiente da Variável X). (Você também é informado que há 95% de probabilidade de o coeficiente angular ficar na faixa de $-$ 5093 a $-$ 5190.) Embora os **resíduos** [os desvios dos valores experimentais de ln (P/torr) a partir de valores calculados usando o ajuste da reta] sejam pequenos, observe que o gráfico dos resíduos é quase parabólico, com resíduos positivos para os três pontos medianos e resíduos negativos para o primeiro e o último pontos. Isso indica que os dados se ajustam por uma curva um pouco melhor do que por uma reta. (Sabemos que ΔH_m não é realmente constante, e foram feitas outras duas aproximações.) Para dados que têm erros aleatórios em relação à linha reta ajustada, os resíduos são aleatoriamente positivos e negativos. [Outra maneira no Excel para obter os coeficientes de um ajuste por uma reta é entrar com as fórmulas: `=SLOPE(D3:D7,E3:E7)` e `=INTERCEPT(D3:D7,E3:E7)` em duas células vazias. Uma terceira maneira é traçar o gráfico dos dados usando um gráfico XY (Dispersão) que representa graficamente somente os pontos correspondentes aos dados. Então, adicione uma linha de tendência ao gráfico, conforme discutimos na Seção 5.6.]

Como representamos graficamente ln (P/torr) em função de $1/T$, o coeficiente angular tem unidades K^{-1}. Assim, $-$ 5141,2 $K^{-1} = -\Delta H_m/R$, e

$$\Delta H_m = (5141{,}2\ \text{K}^{-1})(8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) = 42{,}75\ \text{kJ/mol}$$

Conforme observado no Probl. 6.60, um ajuste dos mínimos quadrados supõe que os pontos de dados em y têm praticamente a mesma precisão relativa. Como são os valores de P e não os valores de ln (P/torr) que foram medidos e que têm praticamente a mesma precisão relativa, o procedimento de linearização dos dados tomando-se os logaritmos não é a melhor maneira para se obter um ΔH_m exato. A melhor maneira para tratar os dados é minimizar os somatórios dos quadrados dos desvios dos valores de P. Isto é feito facilmente no Excel usando o Solver (Seção 6.4) com os parâmetros do ajuste linear como estimativas iniciais. A partir do ajuste linear determinamos que ln (P/torr) $\approx m(1/T) + b$, então $P/\text{torr} \approx e^{b + m/T}$. Entre com os valores do ajuste linear 20,43627 para b e $-$ 5141,24 para m nas células F10 e G10. Entre com a fórmula `=EXP($F$10+$G$10/B3)` em F3 e copie-a para F4 até F7. Os valores ajustados e experimentais de P estão nas colunas F e C, respectivamente, então, para obter os quadrados dos resíduos, entramos com `=(F3-C3)^2` em G3 e a copiamos para G4 até G7. Colocamos o somatório dos quadrados dos resíduos em G8. Então, empregamos o Solver para minimizar G8 variando F10 e G10. O resultado é algo como $m = -$ 5111,26 e b = 20,34821. O somatório dos quadrados dos resíduos ficou reduzido de 2,73 para os parâmetros do ajuste linear para 0,98, e assim foi obtido um ajuste muito melhor. Com o coeficiente angular revisto, obtemos ΔH_m = 42,50 kJ/mol, que está em melhor acordo com o melhor valor da literatura, 42,47 kJ/mol.

[Uma alternativa é, empregando o Solver, utilizar um ajuste linear dos mínimos quadrados ponderado; veja R. de Levie, *J. Chem. Educ.*, **63**, 10 (1986).]

Exercício

Monte a planilha eletrônica da Fig. 7.8 e utilize o Solver para confirmar os valores de m e b do ajuste não linear obtidos no presente exemplo.

7.4 TRANSIÇÕES DE FASE SÓLIDO-SÓLIDO

Muitas substâncias possuem mais de uma forma sólida. Cada uma dessas formas tem uma estrutura cristalina diferente e é termodinamicamente estável em certas faixas de T e P. Esse fenômeno é chamado de *polimorfismo*. O polimorfismo em elementos é chamado de *alotropia*. Lembre-se da Seção 5.7 que, na determinação da entropia convencional de uma substância, temos de levar em conta quaisquer transições de fase sólido-sólido. (O polimorfismo é muito comum em cristais de medicamentos. O polimorfo do medicamento que é obtido depende dos detalhes do processo de manufatura, e a forma mais estável a uma T e P dada pode não ser a forma que se cristaliza. Diferentes polimorfos podem ter diferentes solubilidades e atividades biológicas substancialmente diferentes. Veja A. M. Thayer, *Chem. Eng. News*, 18 de junho de 2007, p. 17.)

Parte do diagrama de fase para o enxofre é apresentada na Fig. 7.9*a*. A 1 atm, o aquecimento lento do enxofre ortorrômbico (sólido) transforma-o, a 95°C, em enxofre monoclínico (sólido). O ponto de fusão normal do enxofre monoclínico é 119°C. A estabilidade do enxofre monoclínico está confinada a uma região fechada do diagrama P-T. Observe a existência dos três *pontos triplos* (pontos trifásicos) na Fig. 7.9*a*: equilíbrio ortorrômbico-monoclínico-vapor a 95°C, equilíbrio monoclínico-líquido-vapor a 119°C, e equilíbrio ortorrômbico-monoclínico-líquido a 151°C. Em pressões acima das apresentadas na Fig. 7.9*a*, foram observadas mais 10 fases sólidas do enxofre (*Young*, Seção 10.3).

Se o enxofre ortorrômbico é aquecido rapidamente a 1 atm, ele funde a 114°C em enxofre líquido, sem primeiro ser transformado em enxofre monoclínico. Muito embora o enxofre ortorrômbico seja termodinamicamente instável entre 95°C e 114°C a 1 atm, ele pode existir por curtos períodos nessas condições, onde seu G_m é maior que o do enxofre monoclínico.

Diz-se que a fase α é **metaestável** com respeito à fase β, a uma dada T e P, se $G_m^\alpha > G_m^\beta$ naquela T e P e se a velocidade de conversão de α em β é lenta o suficiente para permitir que α exista por um período de tempo significativo. Outro exemplo de metaestabilidade além do enxofre ortorrômbico é o diamante. Os dados do Apêndice mostram que o G_m do diamante é maior que o G_m da grafita a 25°C e 1 atm. Outros exemplos são líquidos esfriados abaixo de seus pontos de congelamento (líquidos **super-resfriados**) ou aquecidos acima de seus pontos de ebulição (líquidos **superaquecidos**) e gases resfriados abaixo de suas temperaturas de condensação (vapores *supersaturados*). Pode-se super-resfriar a água até − 40°C e superaquecê-la até 280°C a 1 atm. A Fig. 7.10 é a representação gráfica de algumas propriedades da água líquida a 1 atm para a faixa de temperatura de − 30°C a 150°C. Na ausência de partículas de poeira, pode-se comprimir o vapor d'água a 0°C até cinco vezes a pressão de vapor do líquido antes de ocorrer a condensação.

A temperatura da região mais baixa da atmosfera (a *troposfera*) diminui com o aumento da altitude (Fig. 14.17). As gotículas de água líquida na maioria das nuvens da troposfera

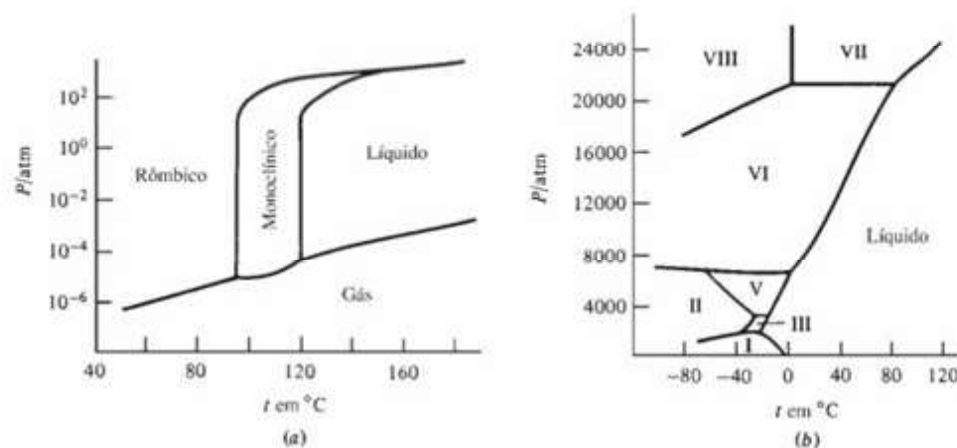



Figura 7.9

(*a*) Parte do diagrama de fase do enxofre. A escala vertical é logarítmica. (O enxofre ortorrômbico é comumente, porém inexatamente, chamado de enxofre rômbico.) (*b*) Parte do diagrama de fase da H_2O a alta pressão.

acima de 2 ou 3 km são super-resfriadas. Somente quando a temperatura chega a − 15ºC as gotículas das nuvens começam a congelar em quantidades significativas.

Geralmente, um sólido não pode ser superaquecido acima de seu ponto de fusão. As simulações de sólidos por computador (Seção 23.14) indicam que a superfície de um sólido passa a fundir abaixo do ponto de fusão dando uma fina superfície parecida com um líquido, cujas propriedades são intermediárias entre as do sólido e as do líquido, e cuja espessura aumenta à medida que se aproxima do ponto de fusão. Essa **fusão superficial** foi observada no Pb, Ar, O_2, CH_4, H_2O e bifenila. Para a superfície (110) do Pb (veja Seção 23.7 para uma explicação da notação), a película superficial líquida tem 10 Å de espessura a 10 K abaixo do ponto de fusão do Pb, e tem 25 Å de espessura a 1 K abaixo do ponto de fusão. "A fusão superficial tem sido agora observada em muitas classes de sólidos; é a maneira pela qual praticamente todos os sólidos fundem." [J. G. Dash, *Contemp. Phys.*, **43**, 427 (2002); também veja Dash, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1737 (1999); R. Rosenberg, *Physics Today*, dez. 2005, p. 50.]

Tem sido observado o superaquecimento de sólidos que não têm uma superfície externa livre. Exemplos são cristais de prata banhados a ouro e grãos de gelo na presença de $CH_4(g)$ a 250 bar [L. A. Stern *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2627 (1998)]. O metano forma um composto hidratado na superfície do gelo, permitindo, assim, o superaquecimento.

A efervescência que ocorre durante a ebulição é um fenômeno de não equilíbrio. As bolhas aparecem em locais onde a temperatura do líquido excede o ponto de ebulição (isto é, o líquido está superaquecido) e a pressão de vapor do líquido excede a pressão no líquido. (A tensão superficial faz a pressão dentro de uma bolha exceder a pressão de suas vizinhanças; veja a Seção 7.8.) O hélio líquido II tem uma condutividade térmica muito alta, o que evita que pontos quentes locais se desenvolvam. Quando o hélio II é vaporizado no seu ponto de ebulição, ele não produz bolhas.

Alguns físicos têm especulado que o universo poderia atualmente existir em um estado de falso vácuo de alta energia metaestável que é separado do estado de vácuo verdadeiro de energia mais baixa por uma barreira de energia. Se isso é verdade, existe uma pequena probabilidade de o universo sofrer uma transição de fase espontânea para o verdadeiro estado de vácuo. A transição se iniciaria em um local particular e se propagaria por todo o universo quase à velocidade da luz. No estado de vácuo verdadeiro, as leis da física seriam diferentes daquelas no estado de vácuo falso (P. Davies, *The Last Three Minutes*, Basic Books, 1994, Cap. 10). "O decaimento do vácuo é a última catástrofe ecológica... após o decaimento do vácuo... a vida, conforme a conhecemos, [é] impossível [S. Coleman e F. DeLuccia, *Phys. Rev. D*, 21, 3305 (1980)]. Tem sido até sugerido que tal como um pequeno cristal de gelo derramado em água super-resfriada nucleia a formação de gelo, uma alta concentração de energia produzida em um experimento de colisão feito por físicos de partículas poderia nuclear uma transição de fase para o estado de vácuo verdadeiro, destruindo, dessa maneira, o universo conforme nós o conhecemos. Como as energias produzidas por físicos de partículas são menores que as energias mais elevadas que ocorrem naturalmente nos raios cósmicos, tal acidente catastrófico em laboratório é extremamente improvável [P. Hut e M. Rees, *Nature*, **302**, 508 (1983); M. Rees, *Our Final Hour*, Basic Books, 2003, Cap. 9.]

O diagrama de fase da água, na realidade, é muito mais complexo que aquele mostrado na Fig. 7.1. A pressões elevadas, a forma familiar do gelo não é estável e outras formas existem (Fig. 7.9*b*). Observe a existência de diversos pontos triplos em alta pressão e o alto ponto de congelamento da água a *P* alta.

O gelo comum é o gelo Ih (onde h significa ortogonal e descreve a estrutura cristalina). Não são mostradas na Fig. 7.9*b* as formas metaestáveis do gelo Ic (cúbico) (obtidas por condensação do vapor d'água abaixo de − 80ºC) e os gelos IV e XII [C. Lobban *et al.*, *Nature*, **391**, 268 (1998)], que existem na mesma região do gelo V. Também não são apresentados o gelo IX e o gelo XI, que são formas a baixa temperatura, e o gelo X, uma forma de gelo em pressão muito alta, cujas fronteiras de fase não estão bem estabelecidas. As formas dos gelos XIII e XIV, de baixa temperatura, foram descritas em 2006 [C. G. Salzmann *et al.*, *Science*, **311**, 1758 (2006)]. Além das formas cristalinas do gelo I a XIV, existem pelo menos duas formas amorfas de gelo. As estruturas das várias formas de gelo são discutidas em *Franks*, vol. 1, p. 116-129; V. F. Petrenko e R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, 1999, Cap. 11; www.lsbu.ac.uk/water/phase.html.

O enredo do romance *Cama de Gato*, de Kurt Vonnegut (Dell, 1963), escrita quando todos os gelos I a VIII eram conhecidos, envolve o descobrimento do gelo IX, uma forma que se supôs existir a 1

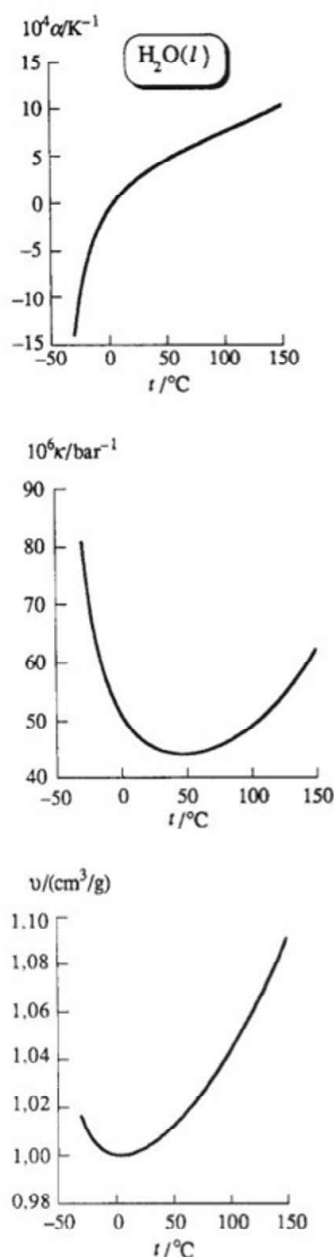



Figura 7.10

Coeficiente de expansão térmica α, compressibilidade isotérmica κ e volume específico v da água líquida a 1 atm, graficamente representados em função da temperatura. Abaixo de 0ºC, a água fica super-resfriada.

atm com um ponto de fusão de 114°F, em relação ao qual a água líquida é instável. O gelo IX causa a destruição da vida na terra. (Bernard, irmão de Kurt Vonnegut, ajudou a desenvolver o método de semear nuvens super-resfriadas com cristais de AgI para induzir a formação de gelo e aumentar a probabilidade de neve ou chuva.)

As propriedades da matéria em altas pressões são de interesse óbvio para os geólogos. Algumas pressões na Terra são de 10^3 bar na parte mais profunda do oceano, 10^4 bar na fronteira entre a crosta e o manto, $1{,}4 \times 10^6$ bar na fronteira entre o manto e o núcleo, e $3{,}6 \times 10^6$ bar no centro da Terra. A pressão no centro do Sol é de 10^{11} bar.

Tem-se estudado a matéria no laboratório em pressões que ultrapassam 10^6 bar. Tais pressões são produzidas em uma célula de pressão conhecida como *bigorna de diamante*, em que a amostra é mecanicamente comprimida entre as faces polidas de dois diamantes. Como os diamantes são transparentes, as propriedades óticas da amostra comprimida podem ser estudadas. A célula de pressão–bigorna de diamante é pequena o suficiente para caber em uma das mãos, e as faces do diamante que comprimem a amostra têm menos de 1 mm de diâmetro. Para detectar uma transição de fase e determinar a estrutura da nova fase formada em uma célula de pressão–bigorna de diamante, normalmente se utiliza difração de raios X (Seção 23.9). A pressão pode ser determinada a partir do deslocamento induzido pela pressão em linhas espectrais de um minúsculo rubi que fica incluído na célula da amostra. Têm sido obtidas pressões de 5 megabars com uma célula de pressão–bigorna de diamante [A. L. Ruoff *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 4342 (1992)]. Cálculos teóricos indicam que, em pressões suficientemente elevadas, todo sólido é convertido em uma forma metálica. Isso foi constatado para I_2, CsI, Xe, S e oxigênio.

O hidrogênio sólido metálico tem sido denominado "o cálice sagrado da física de alta pressão". Estimativas teóricas da pressão necessária variam amplamente. O hidrogênio sólido foi comprimido até 3,4 megabars sem ser metalizado [C. Narayanna *et al.*, *Nature*, **393**, 46 (1998)]. Tem-se especulado que uma vez sendo formado hidrogênio sólido metálico, ele poderia permanecer na forma metálica metaestável quando a pressão fosse reduzida, e poderia ser utilizável como material estrutural de peso leve para fabricar objetos tais como automóveis. O hidrogênio metálico sólido poderia ser um supercondutor a temperaturas baixas. Ainda que não se tenha obtido o hidrogênio sólido metálico, o hidrogênio líquido metálico foi formado por um período muito curto a 1,4 Mbar e 2600 K por compressão de ondas de choque [W. J. Nellis *et al.*, *Phys. Rev. B*, **59**, 3434 (1999)]. O planeta Júpiter é 90% hidrogênio e, nas pressões e temperaturas muito elevadas de seu interior, muito desse hidrogênio provavelmente existe em um estado líquido metálico, originando o campo magnético de Júpiter (www.llnl.gov/str/Nellis.html).

EXEMPLO 7.7 Estabilidade das fases

A 25°C e 1 bar, as massas específicas do diamante e da grafita são $\rho_{di} = 3{,}52$ g/cm³ e $\rho_{gr} = 2{,}25$ g/cm³. Utilize dados do Apêndice para determinar a pressão necessária para converter grafita em diamante a 25°C. Enuncie quaisquer aproximações feitas.

Conforme observado na Seção 7.2, a fase estável é aquela com G_m mais baixo. Os valores de $\Delta_f G°$ mostram que, para a transformação diamante → grafita, a 25°C e 1 bar,

$$\Delta G° = -2{,}90 \text{ kJ/mol} = G_{m,gr}(1 \text{ bar}) - G_{m,di}(1 \text{ bar})$$

Assim, a T e P ambientes, a grafita está na fase estável e o diamante é metaestável.

Como a variação da pressão afeta G_m e afeta a estabilidade relativa das duas formas? A partir de $dG_m = -S_m dT + V_m dP$, temos $(\partial G_m/\partial P)_T = V_m = M/\rho$, onde M é a massa molar. A massa específica menor da grafita torna o V_m da grafita maior que o V_m do diamante; então, a G_m da grafita aumenta mais rápido que a G_m do diamante, à medida que P é aumentada, e, por fim, o diamante torna-se a fase mais estável. Na pressão P à qual ocorre a transição de fase grafita para diamante, temos $G_{m,gr}(P_2) = G_{m,di}(P_2)$.

Integrando $dG_m = V_m\, dP$ (T const.), a T constante, e desprezando a variação de V_m com a pressão, temos

$$G_m(P_2) = G_m(P_1) + V_m(P_2 - P_1)$$

A substituição dessa equação em $G_{m,gr}(P_2) = G_{m,di}(P_2)$ e o uso de $V_m = M/\rho$ dá

$$G_{m,gr}(P_1) + V_{m,gr}(P_2 - P_1) = G_{m,di}(P_1) + V_{m,di}(P_2 - P_1)$$

$$P_2 - P_1 = \frac{G_{m,gr}(P_1) - G_{m,di}(P_1)}{V_{m,di} - V_{m,gr}} = \frac{-2900 \text{ J/mol}}{(12{,}01 \text{ g/mol})(3{,}52^{-1} - 2{,}25^{-1})(\text{cm}^3/\text{g})}$$

$$P_2 - P_1 = 1506 \text{ J/cm}^3$$

$$P_2 - 1 \text{ bar} = 1506 \frac{\text{J}}{\text{cm}^3} \frac{82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{8{,}314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 14900 \text{ atm}$$

$$P_2 = 14900 \text{ atm} = 15100 \text{ bar}$$

Sendo assim, acima de 15,1 kbar prevê-se que o diamante é a fase mais estável. Quando a dependência de V_m com a pressão é levada em conta, a pressão de transição calculada torna-se 16,3 kbar. Na realidade, assim como o diamante continua a existir indefinidamente a T e P ambientes, ainda que ele seja metaestável em relação à grafita, a grafita também continua a existir indefinidamente à temperatura ambiente e pressão acima de 16,3 bar. A conversão da grafita em diamante é feita no laboratório aumentando-se P e T na presença de um catalisador. Existe uma grande barreira de energia de ativação (Seção 16.8) envolvida na conversão da estrutura de ligação covalente bidimensional "infinita" da grafita em estrutura covalente tridimensional "infinita" do diamante (Fig. 23.19). A termodinâmica não é capaz de nos informar a respeito das velocidades dos processos.

Exercício

O ponto triplo sólido-líquido-gás do carbono é a 5000 K e 100 bar, e o ponto triplo diamante-grafita-líquido é a 4900 K e 10^5 bar. A curva de fusão da grafita mostra uma temperatura máxima, e a curva de fusão do diamante tem um dP/dT positivo a temperaturas inferiores, apresentando um máximo de temperatura em T mais elevadas. O ponto crítico fica em torno de 6800 K e 2×10^4 bar. Faça o esquema do diagrama de fase do carbono utilizando a escala logarítmica para a pressão. [*Resposta*: Veja F. P. Bundy *et al.*, *Carbon*, **34**, 141 (1996); X. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 185701 (2005).]

Transições sólido-sólido entre diferentes formas estruturais de sistemas de um componente são comuns. As transições de fase líquido-líquido de sistemas de um componente são raras, mas ocorrem no ^{3}He e ^{4}He (Seção 7.5) e existe certa evidência para essas transições de fase no enxofre líquido, selênio e iodo [P. F. McMillan *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter*, **19**, 415101 (2007)].

Figura 7.11

C_P em função de T na região de (*a*) uma transição de primeira ordem; (*b*) uma transição de segunda ordem; (*c*) uma transição lambda. Para algumas transições lambda, o C_P tende a um valor finito muito alto (em vez de ∞) na temperatura de transição.

7.5 TRANSIÇÕES DE FASE DE ORDEM SUPERIOR

Para as transições de fase em equilíbrio a T e P constantes discutidas nas Seções 7.2 a 7.4, a transição é acompanhada de uma transferência de calor $q_P \neq 0$ entre sistema e vizinhanças; também, o sistema geralmente sofre uma variação de volume. Tais transições com $\Delta H \neq 0$ são chamadas de **primeira ordem** ou **descontínuas**.

Para uma transição de primeira ordem, observa-se que o $C_P = (\partial H/\partial T)_P$ das duas fases difere. O C_P pode aumentar (como na transição do gelo para água) ou diminuir (como em água → vapor) ao irmos da fase de T baixa para a de T alta (veja Fig. 2.15). Exatamente à temperatura de transição, $C_P = dq_P/dT$ é infinito, pois o calor latente não nulo é absorvido pelo sistema sem nenhuma variação de temperatura (Fig. 7.11*a*).

Certas transições de fase especiais ocorrem com $q_P = \Delta H = T\,\Delta S = 0$ e com $\Delta V = 0$. Essas são chamadas transições de **ordem superior** ou **contínuas**. Para uma transição dessas, a equação de Clapeyron $dP/dT = \Delta H/(T\,\Delta V)$ não tem nenhum sentido. Para uma transição de ordem superior, $\Delta U = \Delta(H - PV) = \Delta H - P\,\Delta V = 0$. As transições de ordem superior conhecidas são as transições de segunda ordem ou as transições lambda.

Uma transição de *segunda ordem* é definida como aquela em que $\Delta H = T\,\Delta S = 0$; $\Delta V = 0$, e o C_P não se torna infinito à temperatura de transição, mas varia de um valor finito (Fig. 7.11*b*). As únicas transições de segunda ordem conhecidas são aquelas entre o ^{3}He B líquido e o ^{3}He N líquido, entre o ^{3}He A líquido e o ^{3}He N líquido (J. Wilks e D. S. Betts, *An Introduction to Liquid Helium*, 2. ed., Oxford, 1987, Cap. 9), e entre a condutividade normal e a supercondutividade em certos metais. Alguns metais, por exemplo Hg, Sn, Pb e Al, ao serem resfriados até temperaturas características (4,2 K para o Hg a 1 atm), tornam-se supercondutores, com resistência elétrica zero.

Uma *transição lambda* é aquela em que $\Delta H = T\,\Delta S = 0 = \Delta V$, à temperatura do ponto lambda T_λ, e o C_P mostra um dos dois comportamentos seguintes: ou (*a*) C_P tende ao infinito à medida que a temperatura se aproxima de T_λ, tanto a partir de cima como a partir de baixo (Fig. 7.11c), ou (*b*) C_P tende a um valor finito muito grande à medida que a temperatura se aproxima de T_λ tanto a partir de cima como de baixo, e o coeficiente angular $\partial C_P/\partial T$ é infinito em T_λ (veja Probl. 7.44). O formato da curva de C_P em função de T assemelha-se à letra grega λ (lambda). Exemplos de transições lambda incluem a transição entre o hélio líquido I e o hélio líquido II no ^{4}He; a transição entre ferromagnetismo e paramagnetismo em metais como Fe ou Ni; e as transições ordem-desordem em certas ligas, por exemplo, latão β, e em certos compostos, por exemplo, NH_4Cl, HF e CH_4. (Algumas pessoas utilizam o termo transição de segunda ordem para significar a mesma coisa que transição de ordem superior.)

Quando o ^{4}He líquido é resfriado, à medida que a temperatura cai abaixo da temperatura lambda T_λ (cujo valor depende algo da pressão e é em torno de 2 K), uma fração substancial dos átomos entra em um estado superfluido em que eles escoam sem atrito interno. Quanto menor a temperatura abaixo de T_λ, maior a fração de átomos no estado superfluido. (Esse é um efeito quanto-mecânico.) O hélio abaixo de T_λ é chamado de fase do hélio II. O C_P do ^{4}He líquido foi medido para temperaturas próximas até 2×10^{-9} K de T_λ em um experimento de 1992 do ônibus espacial americano *Columbia*, eliminando, assim, os efeitos perturbadores da gravidade. Para os resultados, veja o Probl. 7.44.

Figura 7.12

Análogo bidimensional do latão β. A Fig. superior está no zero absoluto, onde os quatro vizinhos mais próximos de cada átomo de Cu (sombreado) são átomos de Zn (sem sombreamento). A Fig. inferior está a T_λ, onde metade dos sítios que estavam ocupados por átomos de Cu, a $T = 0$, agora estão ocupados por átomos de Zn (e vice-versa). Todavia, alguma ordem de curto alcance permanece em T_λ, pois mais da metade dos pares dos vizinhos mais próximos contém um átomo de Cu e um átomo de Zn.

O latão β é uma mistura quase equimolar de Zn e Cu; para simplificar, vamos supor uma mistura exatamente equimolar. A estrutura cristalina tem cada átomo cercado por oito vizinhos mais próximos que ficam nos vértices de um cubo. As forças interatômicas são tais que a disposição de átomos de energia mais baixa no cristal é uma estrutura completamente ordenada, com cada átomo de Zn cercado por oito átomos de Cu e cada átomo de Cu cercado por oito átomos de Zn. (Imagine duas estruturas cúbicas que se interpenetram, uma de átomos de Cu e uma de átomos de Zn.) No limite do zero absoluto, essa é a estrutura cristalina. À medida que a liga é aquecida a partir de T próximo de zero, parte da energia adicionada é utilizada para intercambiar átomos de Cu e Zn aleatoriamente. O grau de desordem aumenta à medida que T aumenta. Esse aumento é um fenômeno *cooperativo*, em que quanto maior a desordem, mais fácil, energeticamente, fica produzir maior desordem. A velocidade da variação do grau de desordem com relação a T aumenta à medida que se aproxima da temperatura do ponto lambda $T_\lambda = 739$ K, e essa velocidade se torna infinita em T_λ, fazendo com que C_P se torne infinito em T_λ.

Em T_λ, toda a ordem de longo alcance no sólido desapareceu — quer dizer, um átomo localizado em um sítio que originalmente estava ocupado por um átomo de Cu a 0 K tem agora tanta probabilidade de ser um átomo de Zn quanto um átomo de Cu. No entanto, em T_λ existe ainda alguma ordem de curto alcance, ou seja, é ainda algo mais que 50% provável que um dado vizinho de um átomo de Cu seja um átomo de Zn (veja Fig. 7.12 e Probl. 7.42). A ordem de curto alcance finalmente desaparece em uma temperatura acima de T_λ; quando isso acontece, os oito átomos que cercam um átomo de Cu terão uma média de quatro átomos de Zn e quatro átomos de Cu. Em T_λ, a velocidade de variação tanto da ordem de curto alcance quanto da ordem de longo alcance com relação a T é infinita.

No NH_4Cl sólido, cada íon NH_4^+ é cercado por oito íons Cl^- localizados nos vértices de um cubo. Os quatro prótons de um íon NH_4^+ ficam nas curvas que vão do N para quatro dos oito íons Cl^-. Existem duas orientações equivalentes de um íon NH_4^+ com relação aos íons Cl^- da vizinhança. Em T muito baixa, todos os íons NH_4^+ têm a mesma orientação. À medida que T aumenta, as orientações de NH_4^+ ficam cada vez mais aleatórias. Essa transição ordem-desordem é uma transição lambda. [A situação no NH_4Cl é complicada pelo fato de que uma

pequena transição de primeira ordem está superposta à transição lambda; veja B. W. Weiner e C. W. Garland, *J. Chem. Phys.*, **56**, 155 (1972).]

Observe que os efeitos de uma transição lambda ocorrem em uma faixa de temperaturas. (No latão β, é observada uma significativa capacidade calorífica em excesso de cerca de 450 K até 850 K. Muitas outras transições lambda apresentam efeitos em faixas de temperatura muito mais curtas.) Em qualquer momento durante o transcurso da transição lambda, *apenas uma fase está presente.* A natureza dessa fase varia de uma maneira contínua à medida que T é aumentada. Ao contrário, os efeitos de uma transição de fase de primeira ordem ocorrem em uma única temperatura, e, durante a transição, *duas fases* (com diferentes estruturas, diferentes valores de V_m e diferentes valores de H_m) *estão presentes.*

7.6 SUPERFÍCIES E NANOPARTÍCULAS

As moléculas na superfície de uma fase estão em um ambiente diferente daquelas no interior da fase, e agora consideramos os efeitos de superfície. Efeitos de superfície são de tremenda importância industrial e biológica. Muitas reações ocorrem mais facilmente nas superfícies dos catalisadores, sendo utilizada a catálise heterogênea para sintetizar muitos produtos químicos industriais. Assuntos tais como lubrificação, corrosão, adesão, ação detergente e reações de pilhas eletroquímicas envolvem efeitos de superfície. Muitos produtos industriais são coloides (Seção 7.9) com grandes áreas superficiais. O problema de como as membranas celulares biológicas funcionam pertence à ciência da superfície.

Quanto menor o objeto é, maior é a porcentagem de átomos (ou moléculas) na superfície. Para um cubo de metal que contém N átomos, a fração F_{superf} de átomos na superfície do cubo é ilustrada na Fig. 7.13. O número de átomos ao longo da aresta do cubo é $N^{1/3} = N_{aresta}$, e é mostrado na parte superior da Fig.. Para um átomo de metal com um diâmetro de 0,3 nm, os valores $N_{aresta} = 10$ e $N_{aresta} = 100$ correspondem a comprimentos de aresta de 3 nm e 30 nm, respectivamente.

Figura 7.13

Fração de átomos na superfície de um cubo de metal como uma função do número N de átomos no cubo. N_{aresta} é o número de átomos ao longo da aresta do cubo. Supõe-se que o metal tenha uma estrutura cúbica simples (Seção 23.8). Para a fórmula empregada para calcular F_{superf}, veja E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 583 (2006).

Os átomos ou moléculas no interior de um sólido ou líquido sentem as atrações dos átomos ou moléculas próximos por todos os lados, mas átomos ou moléculas na superfície experimentam menos atrações e, assim, são menos firmemente ligados do que aqueles no interior. Portanto, à medida que o tamanho de uma nanopartícula sólida diminui, a crescente fração de átomos na superfície produz uma diminuição do ponto de fusão e uma queda da entalpia de fusão. Por exemplo, uma partícula macroscópica de Sn funde a 232ºC, e a dependência de seu ponto de fusão com o tamanho é mostrada na Fig. 7.14. A entalpia de fusão de uma partícula macroscópica de Sn é 58,9 J/g, variando com o diâmetro da partícula como segue [S. L. Lai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 99 (1996)]: 55 J/g a 60 nm, 49 J/g a 40 nm, e 35 J/g a 20 nm.

A maior parte das propriedades físicas e químicas de nanopartículas varia com o tamanho. Por exemplo, o ouro macroscópico não é um bom catalisador, mas partículas de 2 a 3 nm de ouro são bons catalisadores para muitas reações. Em tamanhos abaixo de 2 nm, o ouro torna-se um isolante ao invés de um bom condutor elétrico.

As propriedades e aplicações de nanomateriais, atualmente, são uma importante área de investigação científica.

A termodinâmica clássica trata propriedades como ponto de fusão e entalpia de fusão como constantes. À medida que os tamanhos das partículas ficam cada vez menores, a termodinâmica torna-se cada vez menos aplicável. A regra das fases não se aplica a tamanhos nanoscópicos.

Os efeitos de superfície são importantes não somente em nanopartículas, mas também em sistemas macroscópicos. As próximas duas seções tratam de efeitos de superfície em sistemas macroscópicos.

Figura 7.14

Ponto de fusão do Sn como uma função do diâmetro da partícula. O gráfico é baseado em uma equação teórica para o ponto de fusão. Os pontos de fusão observados em vários tamanhos estão em bom acordo com esta curva [veja S. L. Lai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 99 (1996)].

7.7 A REGIÃO ENTRE AS FASES

Quando são considerados efeitos de superfície, fica claro que uma fase não é estritamente homogênea durante todo o tempo. Por exemplo, em um sistema composto das fases α e β (Fig. 15*a*), as moléculas na região de contato das fases α e β ou muito próximas dessa re-

gião têm um ambiente molecular diferente das moléculas no interior de qualquer uma das fases. A região tridimensional de contato entre fases α e β na qual as moléculas interagem com moléculas de ambas as fases é chamada de **camada interfacial**, **camada superficial** ou **região entre as fases**. Essa região tem uma espessura de algumas moléculas se não houver íons presentes. (Forças intermoleculares entre moléculas neutras são insignificantes além de cerca de 3 diâmetros moleculares; veja a Seção 2.11.) O termo **interface** refere-se à superfície limítrofe geométrica bidimensional aparente que separa as duas fases.

Figura 7.15

(*a*) Um sistema bifásico. (*b*) Camada interfacial entre duas fases.

A Fig. 7.15*b* é um diagrama esquemático de um corte transversal de um sistema bifásico com uma interface plana. Todas as moléculas entre os planos VW e AB têm o mesmo ambiente e são parte da **fase macroscópica** α. Todas as moléculas entre os planos CD e RS têm o mesmo ambiente e são parte da fase macroscópica β. A camada interfacial (cuja espessura está excessivamente exagerada na Fig.) consiste nas moléculas entre os planos AB e CD.

Como a camada interfacial tem apenas poucos diâmetros moleculares de espessura, geralmente apenas uma fração extremamente pequena de moléculas de um sistema macroscópico está nessa camada, e a influência dos efeitos de superfície nas propriedades do sistema é virtualmente insignificante. As Seções 7.7 a 7.9 consideram sistemas onde os efeitos de superfície são significativos; por exemplo, os sistemas coloidais, onde a razão entre a superfície e o volume é elevada.

A camada interfacial é uma região de transição entre as fases macroscópicas α e β e não é homogênea. Pelo contrário, suas propriedades variam desde aquelas que são características do seio da fase α até as que são características do seio da fase β. Por exemplo, se β é uma solução líquida e α é o vapor em equilíbrio com a solução, cálculos mecânico-estatísticos aproximados e argumentos físicos indicam que a concentração c_i do componente i pode variar com z (a coordenada vertical na Fig. 7.15*b*) de uma das maneiras mostradas na Fig. 7.16. As linhas pontilhadas marcam os limites da camada interfacial e correspondem aos planos AB e CD na Fig. 7.15*b*. Cálculos mecânico-estatísticos e o estudo da luz refletida a partir das interfaces indicam que a camada interfacial entre um líquido puro e seu vapor tem tipicamente espessura de cerca de três diâmetros moleculares. Para as interfaces sólido-sólido, sólido-líquido e sólido-gás, a transição entre as fases macroscópicas geralmente é mais abrupta que para a interface líquido-vapor da Fig. 7.16.

Devido às diferenças nas interações intermoleculares, as moléculas na região entre as fases têm uma energia média de interação intermolecular diferente das moléculas no interior de qualquer uma das fases. Portanto, uma mudança adiabática da área da interface de α e β irá alterar a energia interna U do sistema.

Por exemplo, considere um líquido em equilíbrio com seu vapor (Fig. 7.17). As interações intermoleculares em um líquido diminuem a energia interna. As moléculas na superfície do líquido experimentam menos atrações de outras moléculas na fase líquida em comparação com as moléculas no seio da fase líquida e, assim, têm uma energia média superior às moléculas no interior da fase líquida. A concentração de moléculas na fase vapor é tão baixa que podemos ignorar as interações entre as moléculas da fase vapor e as moléculas na superfície do líquido. É necessário trabalho para aumentar a área da interface líquido-vapor na Fig. 7.17, já que este aumento significa menos moléculas no seio da fase líquida e mais na camada su-

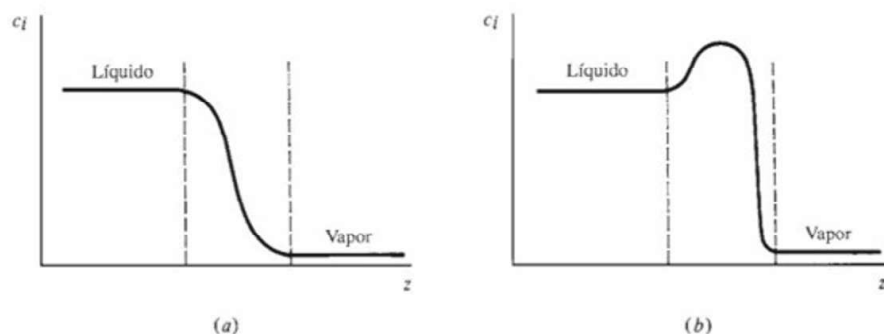



Figura 7.16

Variação da concentração de um componente ao ir do seio da fase líquida para o seio da fase vapor.

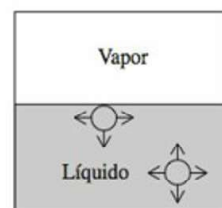



Figura 7.17

Forças de atração sobre moléculas em um líquido.

perficial. É geralmente verdade ser necessário um trabalho positivo para aumentar a área de uma interface de duas fases. Por essa razão, os sistemas tendem a assumir uma conFig.ção de área superficial mínima. Sendo assim, uma gota isolada de líquido é esférica, pois uma esfera é a forma com uma razão mínima entre a área da superfície e o volume.

Seja $\mathscr{A}$ a área da interface das fases α e β. O número de moléculas na região entre as fases é proporcional a $\mathscr{A}$. Suponha que aumentemos reversivelmente a área da interface em $d\mathscr{A}$. O aumento do número de moléculas na região entre as fases é proporcional a $d\mathscr{A}$, e, então, o trabalho necessário para aumentar a área interfacial é proporcional a $d\mathscr{A}$. Seja a constante de proporcionalidade simbolizada por $\gamma^{\alpha\beta}$, onde os sobrescritos indicam que o valor dessa constante depende da natureza das fases em contato. O trabalho reversível necessário para aumentar a área interfacial é, então, $\gamma^{\alpha\beta}\, d\mathscr{A}$. A grandeza $\gamma^{\alpha\beta}$ é chamada de **tensão interfacial** ou **tensão superficial**. Quando uma das fases é um gás, o termo "tensão superficial" é mais comumente empregado. Como é necessário um trabalho positivo para aumentar $\mathscr{A}$, a grandeza $\gamma^{\alpha\beta}$ é positiva. Quanto mais fortes as atrações intermoleculares em um líquido, maior o trabalho necessário para levar as moléculas do seio do líquido até a superfície e, portanto, maior o valor de $\gamma^{\alpha\beta}$.

Além do trabalho $\gamma^{\alpha\beta}\, d\mathscr{A}$ exigido para mudar a área interfacial, existe o trabalho $-P\,dV$ associado com uma variação reversível do volume, onde P é a pressão em cada fase macroscópica e V é o volume total do sistema. Sendo assim, o trabalho realizado sobre o sistema fechado constituído pelas fases α e β é

$$dw_{\text{rev}} = -P\,dV + \gamma^{\alpha\beta}\, d\mathscr{A} \qquad \text{interface plana} \qquad \textbf{(7.26)}^*$$

Tomaremos (7.26) como a definição de $\gamma^{\alpha\beta}$ para um sistema bifásico fechado com uma interface plana. A razão para a restrição a uma interface plana ficará clara na próxima seção. A partir de (7.26), se o pistão na Fig. 7.19 é movido lentamente a uma distância infinitesimal, é realizado um trabalho $-P\,dV + \gamma^{\alpha\beta}\, d\mathscr{A}$ sobre o sistema.

O termo **tensão superficial do líquido α** refere-se à tensão interfacial $\gamma^{\alpha\beta}$ para o sistema do líquido α em equilíbrio com seu vapor β. Tensões superficiais de líquidos são frequentemente medidas contra o ar. Quando a fase β é um gás inerte à pressão baixa ou moderada, o valor de $\gamma^{\alpha\beta}$ é quase independente da composição de β.

Como vamos considerar sistemas com apenas uma interface, daqui em diante $\gamma^{\alpha\beta}$ será simbolizado simplesmente por γ.

A tensão superficial γ tem unidades de trabalho (ou energia) divididas por área. Tradicionalmente, γ era expresso como erg/cm² = dyn/cm, usando as hoje obsoletas unidades cgs (Probl. 2.6). As unidades do SI para γ são J/m² = N/m. Temos (Probl. 7.46)

$$1\ \text{erg/cm}^2 = 1\ \text{dyn/cm} = 10^{-3}\ \text{J/m}^2 = 10^{-3}\ \text{N/m} = 1\ \text{mN/m} = 1\ \text{mJ/m}^2 \qquad (7.27)$$

Para a maioria dos líquidos orgânicos e inorgânicos, γ varia de 15 até 50 mN/m à temperatura ambiente. Para a água, γ tem o elevado valor de 73 mN/m a 20ºC, por causa das intensas forças intermoleculares associadas com a ligação hidrogênio. Os metais líquidos têm tensões superficiais muito altas; a do Hg a 20ºC é 490 mN/m. Para uma interface líquido-líquido com cada líquido saturado um com o outro, γ geralmente é menor que o γ do líquido puro com o maior valor de γ. A medição de γ está discutida na Seção 7.8.

Figura 7.18

Dependência da tensão superficial de alguns líquidos com a temperatura. O γ torna-se zero no ponto crítico. $C_{10}H_8$ é o naftaleno.

À medida que se eleva a temperatura de um líquido em equilíbrio com seu vapor, as duas fases ficam cada vez mais parecidas até que, à temperatura crítica T_c, a interface líquido-vapor desaparece e apenas uma fase fica presente. Portanto, a T_c, o valor de γ tem de se tornar 0, e esperamos que o γ de um líquido diminua continuamente à medida que se aumenta T até a temperatura crítica. A seguinte equação empírica (devida a Katayama e Guggenheim) reproduz o comportamento de $\gamma(T)$ de muitos líquidos:

$$\gamma = \gamma_0(1 - T/T_c)^{11/9} \qquad (7.28)$$

onde γ_0 é um parâmetro empírico característico do líquido. Como 11/9 está próximo de 1, temos $\gamma \approx \gamma_0 - \gamma_0 T/T_c$, e γ diminui quase linearmente à medida que T aumenta. A Fig. 7.18 é a representação gráfica de γ em função de T para alguns líquidos.

A grandeza P em (7.26) é a pressão em cada uma das fases macroscópicas α e β do sistema. No entanto, por causa da tensão superficial, P não é igual à pressão exercida pelo pistão

na Fig. 7.19 quando o sistema e o pistão estão em equilíbrio. Imagine que o sistema esteja contido em uma caixa retangular de dimensões l_x, l_y e l_z, onde os eixos x, y e z estão mostrados na Fig. 7.19. Imagine que o pistão se mova a uma distância dl_y no processo de realizar trabalho dw_{rev} sobre o sistema, e que o pistão exerça uma força F_{pist} sobre o sistema. O trabalho realizado pelo pistão é $dw_{rev} = F_{pist}\, dl_y$ [Eq. (2.8)]. O uso de (7.26) dá $F_{pist}\, dl_y = -P\, dV + \gamma\, d\mathcal{A}$. O volume do sistema é $V = l_x l_y l_z$, e $dV = l_x l_z\, dl_y$. A área da interface das fases α e β é $\mathcal{A} = l_x l_y$, e $d\mathcal{A} = l_x\, dl_y$. Portanto, $F_{pist}\, dl_y = -Pl_x l_z\, dl_y + \gamma l_x\, dl_y$ e

$$F_{\text{pist}} = -Pl_x l_z + \gamma l_x \tag{7.29}$$

A pressão P_{pist} exercida pelo pistão é $-F_{pist}/\mathcal{A}_{pist} = -F_{pist}/l_x l_z$, onde $\mathcal{A}_{pist}$ é a área do pistão. F_{pist} está na direção negativa dos y e, então, é negativa; a pressão é uma grandeza positiva, e assim, o sinal de menos foi adicionado. A divisão de (7.29) por $\mathcal{A}_{pist} = l_x l_z$, dá

$$P_{\text{pist}} = P - \gamma/l_z \tag{7.30}$$

O termo γ/l_z geralmente é muito pequeno em comparação com P. Para os valores típicos l_z = 10 cm e γ = 50 mN/m, determina-se $\gamma/l_z = 5 \times 10^{-6}$ atm (Probl. 7.51).

Figura 7.19

Um sistema bifásico confinado por um pistão.

Como a força exercida pelo corpo A sobre o corpo B é o negativo da força de B sobre A (terceira lei de Newton), a Eq. (7.29) mostra que o sistema exerce uma força $Pl_x l_z - \gamma l_x$ sobre o pistão. A presença da interface faz com que uma força γl_x seja exercida pelo sistema sobre o pistão, e essa força está em uma direção oposta àquela associada com a pressão P do sistema. A grandeza l_x é o comprimento da linha de contato da interface com o pistão, então γ *é a força por unidade de comprimento* exercida sobre o pistão como resultado da existência da região entre as fases. Mecanicamente, o sistema age como se as duas fases macroscópicas estivessem separadas por uma fina membrana sob tensão. Essa é a origem do nome "tensão superficial" para γ. Os insetos que deslizam sobre uma superfície de água se aproveitam da tensão superficial.

No seio das fases α e β nas Figs. 7.15 e 7.19, a pressão é uniforme e igual a P em todas as direções. Na região entre as fases, a pressão na direção z é igual a P, mas a pressão nas direções x e y não são iguais a P. Pelo contrário, o fato de a pressão (7.30) sobre o pistão ser menor que a pressão P no interior das fases nos diz que P_y (a pressão do sistema na direção y) na região entre as fases é menor que P. Por simetria, $P_x = P_y$ na região entre as fases. A região entre as fases não é homogênea, e as pressões P_x e P_y nessa região são funções da coordenada z. Como a região entre as fases é extremamente fina, é uma aproximação falar de uma propriedade macroscópica como a pressão para essa região.

A medição da tensão superficial de um sólido é muito difícil.

Pode-se modificar as equações termodinâmicas do Capítulo 4 para levar em conta os efeitos da interface das fases. A forma mais comum de se fazer isso foi desenvolvida por Gibbs em 1878. Gibbs substituiu o sistema real por um hipotético, no qual a presença da região entre as fases é levada em conta por uma fase superficial bidimensional que tem volume zero, mas valores não nulos de outras propriedades termodinâmicas. O sistema real da Fig. 7.20*a* (que consiste nas fases macroscópicas α e β e na região entre as fases) é substituído pelo sistema modelo da Fig. 7.20*b*. No sistema modelo, as fases α e β são separadas por uma superfície de espessura zero, a **superfície divisória de Gibbs**. As fases α e β em qualquer dos lados da superfície divisória são definidas como tendo as mesmas propriedades intensivas que as fases macroscópicas α e β no sistema real. A localização da superfície divisória no sistema

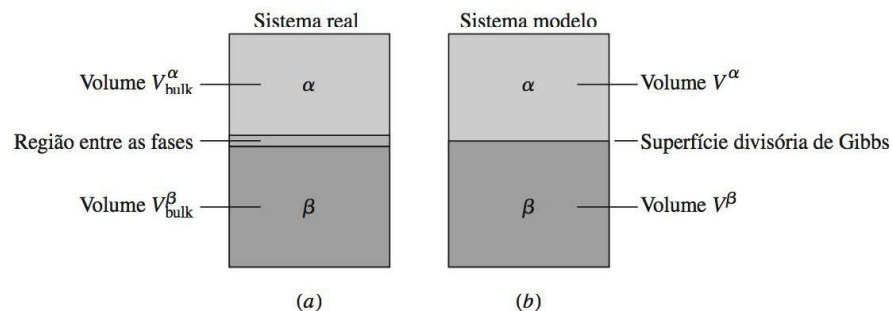



Figura 7.20

(*a*) Um sistema bifásico. (*b*) O sistema modelo de Gibbs correspondente.

modelo é algo arbitrária, mas geralmente corresponde a uma localização dentro ou muito próxima da região entre as fases do sistema real. Propriedades experimentalmente mensuráveis devem ser independentes da localização da superfície divisória, que se trata apenas de uma ideia. O modelo de Gibbs atribui à superfície divisória quaisquer valores das propriedades termodinâmicas que forem necessários para fazer o sistema modelo ter os mesmos valores para o volume total, a energia interna, a entropia e os números de mols dos componentes que o sistema real tem. Para um tratamento detalhado do modelo de Gibbs, veja *Defay*, *Prigogine*, *Bellemans* e *Everett*.

7.8 INTERFACES CURVAS

Quando a interface das fases α e β é curva, a tensão superficial faz com que as pressões de equilíbrio entre as fases macroscópicas α e β sejam diferentes. Isso pode ser visto na Fig. 7.21*a*. Se o pistão inferior é empurrado reversivelmente para forçar mais fase α para dentro da região cônica (enquanto parte da fase β é empurrada para fora da região cônica através do canal superior), a interface curva move-se para cima, daí aumentando a área $\mathscr{A}$ das interfaces entre α e β. Como é necessário trabalho para aumentar $\mathscr{A}$, é necessário uma força maior para empurrar o pistão inferior para dentro do que empurrar para dentro o pistão superior (o que diminuiria $\mathscr{A}$). Demonstramos que $P^\alpha > P^\beta$, onde α é a fase no lado côncavo da interface curva. (Alternativamente, se imaginarmos que as fases α e β estão separadas por uma membrana fina sob tensão, essa membrana hipotética exerceria uma força resultante para baixo sobre a fase α, fazendo P^α exceder P^β.)

Para levar em conta essa diferença de pressão, reescrevemos a definição (7.26) de γ como

$$dw_{\text{rev}} = -P^\alpha\, dV^\alpha - P^\beta\, dV^\beta + \gamma\, d\mathscr{A} \qquad \textbf{(7.31)*}$$
$$V = V^\alpha + V^\beta$$

onde $-P^\alpha\, dV^\alpha$ é o trabalho P-V realizado sobre a fase macroscópica α, V^α e V^β são os volumes das fases α e β, e V é o volume total do sistema. Como o volume da região entre as fases é insignificante comparado com a de uma fase macroscópica, tomamos $V^\alpha + V^\beta = V$.

Para derivar a relação entre P^α e P^β, considere a conFig.ção modificada da Fig. 7.21*b*. Vamos supor que a interface seja um segmento de uma esfera. Imagine que o pistão seja reversivelmente empurrado ligeiramente para dentro, variando o volume total do sistema em dV. A partir da definição de trabalho como o produto da força com o deslocamento, que é igual a (força/área) × (deslocamento × área) = pressão × variação de volume, o trabalho realizado sobre o sistema pelo pistão é $-P^\dagger\, dV$, onde $P^\dagger$ é a pressão na interface de sistema e vizinhanças, onde a força está sendo exercida. Como $P^\dagger = P^\beta$, temos

$$dw_{\text{rev}} = -P^\beta\, dV = -P^\beta\, d(V^\alpha + V^\beta) = -P^\beta\, dV^\alpha - P^\beta\, dV^\beta \qquad (7.32)$$

Igualando (7.32) a (7.31), obtemos

$$-P^\beta\, dV^\alpha - P^\beta\, dV^\beta = -P^\alpha\, dV^\alpha - P^\beta\, dV^\beta + \gamma\, d\mathscr{A}$$
$$P^\alpha - P^\beta = \gamma(d\mathscr{A}/dV^\alpha) \qquad (7.33)$$

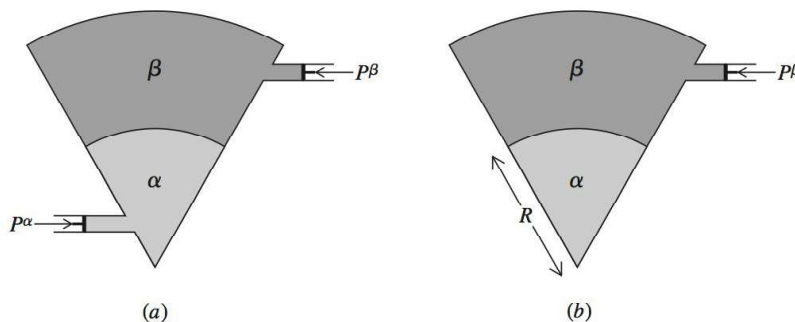



Figura 7.21

Sistemas bifásicos com uma interface curva.

Seja R a distância do ápice do cone até a interface de α e β na Fig. 7.21b, e seja Ω o ângulo sólido no ápice do cone. O ângulo sólido total em torno de um ponto no espaço é 4π esferorradianos. Portanto, V^α é igual a $\Omega/4\pi$ vezes o volume $\frac{4}{3}\pi R^3$ de uma esfera de raio R, e $\mathscr{A}$ é igual a $\Omega/4\pi$ vezes a área $4\pi R^2$ de uma esfera. (Na Fig. 7.21*b*, toda a fase α está dentro do cone.) Temos

$$V^\alpha = \Omega R^3/3, \qquad \mathscr{A} = \Omega R^2$$
$$dV^\alpha = \Omega R^2\, dR, \qquad d\mathscr{A} = 2\Omega R\, dR$$

Portanto, $d\mathscr{A}/dV^\alpha = 2/R$ e (7.33) para a diferença de pressão entre as duas fases macroscópicas separadas por uma interface esférica torna-se

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{2\gamma}{R} \qquad \text{interface esférica} \tag{7.34}$$

A Eq. (7.34) foi derivada de maneira independente por Young e por Laplace por volta de 1805. À medida que $R \to \infty$ em (7.34), a diferença de pressão tende a zero, conforme deve ser para uma interface plana. A diferença de pressão (7.34) é substancial apenas quando R é pequeno. Por exemplo, para uma interface água-ar a 20ºC, $P^\alpha - P^\beta$ é 0,1 torr para $R = 1$ cm e é 10 torr para $R = 0{,}01$ cm. A equação da diferença de pressão para uma interface curva não esférica é mais complicada que (7.34), e é omitida.

Uma das consequências de (7.34) é que a pressão no interior de uma bolha de gás em um líquido é maior que a pressão do líquido. Outra consequência é que a pressão de vapor em uma gotícula de líquido é ligeiramente maior que a pressão de vapor do líquido; veja o Probl. 7.72.

A Eq. (7.34) é a base para o método da **ascensão capilar** para medir a tensão superficial de interfaces líquido-vapor e líquido-líquido. Nesse caso, um tubo capilar é inserido no líquido, e a medição da altura até a qual o líquido sobe no tubo permite o cálculo de γ. Você provavelmente observou que a interface água-ar de uma solução aquosa em um tubo de vidro é mais curva em vez de plana. A forma da interface depende das magnitudes relativas das forças de adesão entre o líquido e o vidro e das forças de coesão internas no líquido. Imagine que o líquido faça um **ângulo de contato** θ com o vidro (Fig. 7.22). Quando as forças de adesão excedem as forças de coesão, θ fica na faixa de $0º \le \theta < 90º$ (Fig. 7.22*a*). Quando as forças de coesão excedem as forças de adesão, então $90º < \theta \le 180º$.

Figura 7.22

Ângulos de contato entre um líquido e um tubo capilar de vidro.

Suponha que $0º \le \theta < 90º$. A Fig. 7.23*a* mostra a situação imediatamente após um tubo capilar ter sido inserido em uma cuba larga contendo o líquido β. Os pontos 1 e 6 estão na mesma altura na fase α (que é geralmente ar ou vapor do líquido β), então $P_1 = P_6$. Os pontos 2 e 5 estão localizados a uma distância igual entre os pontos 1 e 6 na fase α, então $P_2 = P_5$. Os pontos 2 e 3 estão logo acima e logo abaixo da interface plana fora do tubo capilar, então $P_2 = P_3$. Assim, $P_5 = P_3$. Como a interface no tubo capilar é curva, sabemos de (7.34) que $P_4 < P_5 = P_3$. Já que $P_4 < P_3$, a fase β não está em equilíbrio, e o fluido escoará da região de alta pressão em torno do ponto 3 para o interior da região de baixa pressão em torno do ponto 4, fazendo o fluido β subir para dentro do tubo capilar.

A condição de equilíbrio é apresentada na Fig. 7.23*b*. Aqui, $P_1 = P_6$, e como os pontos 8 e 5 estão a uma distância igual entre os pontos 1 e 6, respectivamente, $P_8 = P_5$. Além disso,

Figura 7.23

Ascensão capilar.

$P_3 = P_4$, já que a fase β agora se encontra em equilíbrio. A subtração dá $P_8 - P_3 = P_5 - P_4$. As pressões P_2 e P_3 são iguais a

$$P_8 - P_2 = P_5 - P_4 = (P_5 - P_7) + (P_7 - P_4) \tag{7.35}$$

onde P_7 foi somado e subtraído. A Eq. (1.9) dá $P_2 - P_8 = \rho_\alpha gh$ e $P_4 - P_7 = \rho_\beta gh$, onde ρ_α e ρ_β são as massas específicas das fases α e β e h é a ascensão capilar. Contanto que o tubo capilar seja estreito, a interface pode ser considerada como um segmento de uma esfera, e (7.34) dá $P_5 - P_7 = 2\gamma/R$, onde R é o raio da esfera. A substituição em (7.35) dá $-\rho_\alpha gh = 2\gamma/R - \rho_\beta gh$ e

$$\gamma = \tfrac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha)ghR \tag{7.36}$$

Quando as fases β e α são um líquido e um gás, o ângulo de contato sobre o vidro transparente geralmente é 0 (o Hg líquido é uma exceção). Para $\theta = 0$, diz-se que o líquido *molha o vidro completamente*. Com um ângulo de contato zero e com uma interface em forma esférica, a interface é um hemisfério, e o raio R fica igual ao raio r do tubo capilar (Fig. 7.24*b*). Nesse caso,

$$\gamma = \tfrac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha)ghr \quad \text{para } \theta = 0 \tag{7.37}$$

(Para uma equação ligeiramente mais exata, veja o Probl. 7.57.) Para $\theta \neq 0$, vemos na Fig. 7.24*a* que $r = R\cos\theta$, então $\gamma = \tfrac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha)ghr/\cos\theta$. Já que os ângulos de contato são de difícil medição exata, o método de subida capilar só é exato quando $\theta = 0$.

Para o mercúrio líquido em vidro, a interface líquido-vapor se parece com a Fig. 7.22*b* com $\theta \approx 140°$. Nesse caso, obtemos uma depressão capilar ao invés de uma ascensão capilar.

A ação capilar é um fenômeno familiar em coisas tais como o espalhamento de um líquido gotejado sobre tecido. Os espaços entre as fibras do tecido agem como tubos capilares para cujo interior o líquido é conduzido. Para que os tecidos sejam repelentes à água, um produto químico (por exemplo, um polímero de silicone) é aplicado para fazer o ângulo de contato θ exceder 90°, de forma que a água não seja conduzida para dentro do tecido.

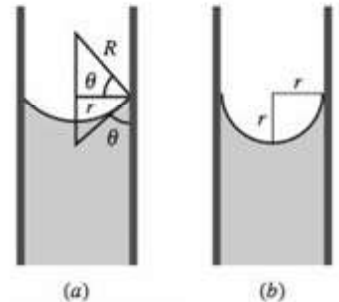



Figura 7.24

Ângulos de contato: (*a*) $\theta \neq 0$; (*b*) $\theta = 0$.

EXEMPLO 7.8 Ascensão capilar

Para uma interface água-ar a 25°C e 1 atm, calcule a ascensão capilar em um tubo capilar de vidro com diâmetro interno de 0,200 mm. A tensão superficial da água a 25°C é 72,0 mN/m. As massas específicas do ar e da água, a 25°C e 1 atm, são 0,001 g/cm³ e 0,997 g/cm³.

A substituição em (7.37) dá

$$0{,}0720 \text{ N/m} = \tfrac{1}{2}(0{,}996)(10^{-3}\text{ kg}/10^{-6}\text{ m}^3)(9{,}81\text{ m/s}^2)h(0{,}000100\text{ m})$$

$$h = 0{,}147\text{ m} = 14{,}7\text{ cm}$$

já que 1 N = 1 kg m/s². O valor substancial de h é devido ao pequeno diâmetro do tubo capilar.

Exercício

Determine o diâmetro interno de um capilar de vidro em que a água apresenta uma ascensão capilar de 88 mm a 25°C. (*Resposta*: 0,33 mm.)

7.9 COLOIDES

Quando uma solução aquosa contendo íons Cl^- é adicionada a uma outra contendo íons Ag^+, o precipitado de AgCl sólido pode se formar, sob certas condições, como cristais extremamente pequenos que ficam suspensos no líquido ao invés de decantarem na forma de um precipitado filtrável. Esse é um exemplo de um sistema coloidal.

Sistemas Coloidais

Um **sistema coloidal** consiste em partículas que têm pelo menos em uma direção uma dimensão na faixa aproximada de 1 a 1000 nm e um meio em que as partículas ficam dispersas. As partículas recebem o nome de **partículas coloidais** ou *fase dispersa*. O meio é chamado de **meio coloidal** ou *fase contínua*. As partículas coloidais podem estar no estado sólido, líquido ou gasoso, ou podem ser moléculas individuais. O meio de dispersão pode ser um sólido, um líquido ou um gás. O termo **coloide** pode significar o sistema coloidal de partículas juntamente com o meio de dispersão ou simplesmente as partículas coloidais.

Um **sol** é um sistema coloidal cujo meio de dispersão é um líquido ou um gás. Quando o meio de dispersão é um gás, o sol é chamado de **aerosol**. O nevoeiro é um aerosol com partículas líquidas. A fumaça é um aerosol com partículas líquidas ou sólidas. A fumaça do tabaco possui partículas líquidas. A atmosfera da Terra contém um aerosol de H_2SO_4 aquoso e gotículas de $(NH_4)_2SO_4$ que resultam da queima de combustíveis que contêm enxofre e erupções vulcânicas. Esse aerosol de sulfato produz chuva ácida e reflete parte da luz solar incidente, resfriando, dessa forma a Terra. Um sol que consiste em um líquido disperso em um líquido é uma **emulsão**. Um sol que consiste em partículas sólidas suspensas em um líquido é uma **suspensão coloidal**. Um exemplo é o sistema AgCl aquoso mencionado anteriormente. Os sois de nanopartículas de ouro estão sendo estudados para aplicações tais como a liberação de drogas nas células.

Uma **espuma** é um sistema coloidal em que as bolhas de gás são dispersas em um líquido ou sólido. Muito embora os diâmetros das bolhas geralmente excedam os 1000 nm, a distância entre as bolhas normalmente é menor que 1000 nm; assim, as espumas são classificadas como sistemas coloidais. Nas espumas, o meio de dispersão está no estado coloidal. As espumas são familiares a qualquer pessoa que utiliza sabão, bebe cerveja ou vai à praia. A pedra-pomes é uma espuma com bolhas de ar dispersas em rocha de origem vulcânica.

Os sistemas coloidais podem ser classificados como aqueles em que as partículas dispersas são moléculas simples (partículas monomoleculares) e aqueles em que as partículas são agregados de muitas moléculas (partículas polimoleculares). As dispersões coloidais de AgCl, As_2S_3 e Au em água contêm partículas polimoleculares, e o sistema possui duas fases: água e as partículas dispersas. O pequeno tamanho das partículas resulta em uma área interfacial muito grande, e os efeitos de superfície (por exemplo, adsorção sobre as partículas coloidais) são de grande importância na determinação das propriedades do sistema. Por outro lado, em uma solução polimérica (por exemplo, uma solução de uma proteína em água) a partícula coloidal é uma molécula simples, e o sistema tem uma fase. Aqui, não existem interfaces, mas a solvatação das moléculas poliméricas é significativa. O grande tamanho das moléculas de soluto faz com que a solução polimérica se assemelhe a uma dispersão coloidal de partículas polimoleculares em propriedades tais como espalhamento da luz e sedimentação em uma centrífuga; assim, as soluções poliméricas são classificadas como sistemas coloidais.

Coloides Liofílicos

Quando um cristal de proteína é colocado em água, as moléculas poliméricas dissolvem-se espontaneamente produzindo uma dispersão coloidal. As dispersões coloidais que podem ser formadas por dispersão espontânea do material seco e compacto das partículas coloidais no meio de dispersão são chamadas de **liofílicas** ("que gostam de solvente"). Um sol liofílico é termodinamicamente mais estável que o sistema bifásico formado pelo meio de dispersão mais o material do coloide.

Certos compostos em solução produzem sistemas coloidais liofílicos como resultado da associação espontânea de suas moléculas para formar partículas coloidais. Um gráfico da pressão osmótica de uma solução aquosa de um sabão (um composto com a fórmula $RCOO^-M^+$, onde R é uma cadeia linear com 10 a 20 carbonos, e M é Na ou K) em função da concentração estequiométrica do soluto mostra que, em uma certa concentração (chamada de **concentração micelar crítica**, cmc), a solução apresenta uma queda brusca no coeficiente angular dessa curva. A partir da cmc, a capacidade de espalhamento de luz da solução (turbidez) aumenta bruscamente. Esses fatos indicam que, acima da cmc, uma porção substancial dos íons do soluto está agregada formando unidades de dimensão coloidal. Esses agregados são chamados de **micelas**. A diluição da solução abaixo da cmc elimina as micelas; logo, a for-

mação de micelas é reversível. Os dados de espalhamento da luz mostram que uma micela é aproximadamente esférica e contém de 20 até algumas centenas de unidades monoméricas, dependendo do composto. A Fig. 7.25*a* mostra a estrutura de uma micela de sabão em solução aquosa. A parte hidrocarbônica de cada ânion monomérico está dirigida para o centro, e o grupo COO^- polar está no lado de fora. Muitos dos grupos COO^- da micela solvataram os íons Na^+ ligados a eles (emparelhamento iônico, Seção 10.8). Em altas concentrações de sabão dissolvido, formam-se micelas com formas não esféricas. Tais formas incluem cilindros (com suas extremidades tampadas com hemisférios) e discos.

A absorção intestinal das gorduras é auxiliada pela solubilização das moléculas de gordura nas micelas formadas por ânions de ácidos biliares. A solubilização do colesterol nessas micelas com sais biliares auxilia a excreção de colesterol do corpo.

Ainda que um sistema contendo micelas seja às vezes tratado como tendo duas fases, ele é melhor considerado como uma solução monofásica em que existe o equilíbrio reversível $n\text{L} \rightleftharpoons \text{L}_n$, onde L é o monômero, e L_n a micela. Que a formação de micelas não corresponde à separação de uma segunda fase é mostrado pelo fato de que a cmc não tem um valor precisamente definido, mas corresponde a estreita faixa de concentrações. A Fig. 7.25*b* apresenta a variação de concentrações monoméricas e micelares com a concentração estequiométrica do soluto. O crescimento bastante repentino da concentração de micelas na cmc resulta do grande valor de n; veja Probl. 7.59. O limite $n \to \infty$ corresponderia a uma mudança de fase que ocorre em uma concentração precisamente definida, dando um sistema bifásico.

Coloides Liofóbicos

Quando o AgCl sólido é colocado em contato com a água, ele não se dispersa espontaneamente formando um sistema coloidal. Os sois que não conseguem ser formados por dispersão espontânea são chamados **liofóbicos** ("que tem aversão a solvente"). Os sois liofóbicos são termodinamicamente instáveis em relação à separação em duas fases macroscópicas não misturadas (lembre-se de que o estado estável de um sistema é aquele de área interfacial mínima), mas a velocidade de separação pode ser extremamente pequena. Os sois de ouro preparados por Faraday encontram-se em exposição no Museu Britânico.

A longa vida dos sois liofóbicos é comumente devido a íons adsorvidos nas partículas coloidais; a repulsão entre cargas iguais evita que as partículas se agreguem. A presença de íons adsorvidos pode ser demonstrada pela migração das partículas coloidais em um campo elétrico aplicado (um fenômeno denominado *eletroforese*). Um sol liofóbico também pode ser estabilizado pela presença de um polímero (por exemplo, uma gelatina proteica) na solução. As moléculas poliméricas ficam adsorvidas sobre cada partícula coloidal e a cercam, evitando, dessa maneira, a coagulação das partículas.

Muitos coloides liofóbicos podem ser preparados por reações de precipitação. A precipitação em soluções ou muito diluídas ou muito concentradas tende a produzir coloides. Os sois liofóbicos também podem ser produzidos pela quebra mecânica de uma substância macroscópica em pequenas partículas e dispersão das mesmas em um meio. Por exemplo, podem ser preparadas emulsões pela agitação vigorosa de dois líquidos essencialmente imiscíveis na presença de um agente emulsificante (a ser definido em breve).

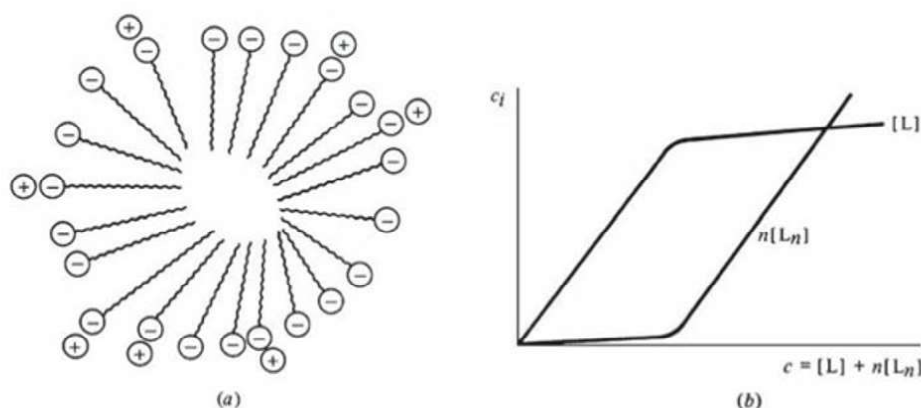



Figura 7.25

(*a*) Micela de sabão em solução aquosa. (*b*) Concentração do monômero (L) e das micelas (L_n) em função da concentração estequiométrica *c*.

Sedimentação

As partículas em uma suspensão não coloidal de um sólido em um líquido por fim decantarão sob a influência da gravidade, um processo chamado de **sedimentação**. Para partículas coloidais cujo tamanho esteja bem abaixo dos 10^3 Å, correntes de convecção térmica acidentais e as colisões aleatórias entre as partículas coloidais e as moléculas do meio de dispersão evitam a sedimentação. Um sol com partículas coloidais maiores apresentará sedimentação com o tempo.

Emulsões

Os líquidos na maioria das emulsões são água e um óleo, onde "óleo" simboliza um líquido orgânico essencialmente imiscível com água. Tais emulsões são classificadas ou como emulsões de óleo em água (O/A), nas quais a água é a fase contínua e o óleo está presente na forma de pequenas gotículas, ou emulsões de água em óleo (A/O), em que o óleo é a fase contínua. As emulsões são coloides liofóbicos. Elas são estabilizadas pela presença de um *agente emulsificante*, o qual é comumente uma espécie que forma uma película superficial na interface de cada gotícula coloidal e o meio de dispersão, diminuindo, daí, a tensão interfacial e evitando a coagulação. A ação limpadora de sabões e outros detergentes resulta, em parte, de sua atuação como agentes emulsificantes mantendo pequenas gotículas de graxa suspensas em água. O leite é uma emulsão O/A de gotículas de gordura em água; o agente emulsificante é a proteína caseína. Muitos preparados farmacêuticos e cosméticos (bálsamos, unguentos, creme frio) são emulsões.

Géis

Um **gel** é um sistema coloidal semirrígido de pelo menos dois componentes, em que ambos os componentes se estendem continuamente por todo o sistema. Um gel inorgânico tipicamente consiste em água aprisionada dentro de uma rede tridimensional de pequenos cristais de um sólido inorgânico. Os cristais são mantidos juntos por forças de van der Waals, e a água é absorvida nos cristais e mecanicamente envolvida por eles. Lembre-se do precipitado gelatinoso branco do $Al(OH)_3$ obtido no esquema de análise qualitativa. Ao contrário de um gel, as partículas sólidas em uma suspensão coloidal ficam bem separadas umas das outras e movem-se livremente no líquido.

Quando uma solução aquosa da proteína gelatina é resfriada, forma-se um gel polimérico. Aqui, a água fica aprisionada dentro de uma rede formada pelas moléculas poliméricas de cadeia longa. Nessa rede, as cadeias poliméricas são envolvidas umas pelas outras e mantidas juntas por forças de van der Waals, por ligações hidrogênio e, talvez, por algumas ligações covalentes. (Inclua porções de açúcar e algum aromatizante artificial e corante com a gelatina e terá a "Jell-O".) O polissacarídeo ágar forma um gel polimérico com água, que é empregado como um meio de cultura para bactérias.

Se a fase líquida de um gel é removida aquecendo-se e pressurizando-se o gel acima da temperatura e pressão crítica do líquido (condições supercríticas; Seção 8.3) e deixando-se o fluido sair, obtém-se um **aerogel**. Um aerogel é um sólido resistente, de pequena massa específica, cujo volume é apenas um pouco menor que o do gel original. O espaço anteriormente preenchido pelo líquido em um gel contém ar no aerogel, então o aerogel é permeado por pequenos poros. O aerogel mais estudado é o aerogel de sílica, onde o sólido é SiO_2 (sílica), que é um sólido de rede covalente (Seção 23.3) com um arranjo tridimensional de átomos de Si e O ligados. (A sílica ocorre na natureza na forma de areia, e é o principal ingrediente do vidro.) O gel original pode ser feito pela reação $Si(OC_2H_5)_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2(s) + 4C_2H_5OH$ realizada no solvente etanol produzindo um gel com o etanol como o líquido. Algumas das propriedades do aerogel de sílica são: massa específica tipicamente 0,1 g/cm^3, mas pode ser tão pequena quanto 0,003 g/cm^3; área de superfície interna (determinada pela adsorção de N_2) tipicamente 800 m^2/g; volume interno livre tipicamente 95%, mas pode ser tão elevado quanto 99,9%; condutividade térmica típica 0,00015 J s^{-1} cm^{-1} K^{-1} (que é extremamente baixa para um sólido; veja a Fig. 15.2); diâmetro médio de poros 20 nm. Os aerogéis podem ser úteis em catálise e em isolamento térmico.

A espaçonave *Stardust* visitou o cometa Wild 2 em 2004 e retornou à Terra em 2006. Foi recolhido pó do cometa por impacto com blocos de aerogel de sílica de baixa massa espe-

cífica, e foi recolhida poeira interestelar nas laterais opostas dos blocos (stardust.jpl.nasa.gov). A análise do pó produziu alguns resultados surpreendentes (*Science*, 15 de dezembro de 2006).

7.10 RESUMO

A regra das fases $f = c - p + 2 - r - a$ dá o número de graus de liberdade f para um sistema em equilíbrio que contém a espécies químicas e p fases e que tem r reações químicas independentes e a restrições adicionais às frações molares. O f é o número de variáveis intensivas necessárias para especificar o estado intensivo do sistema.

A fase estável de um sistema de um componente a uma dada T e P é fase com o mais baixo $G_m = \mu$ àquela T e P.

A equação de Clapeyron $dP/dT = \Delta H/(T\,\Delta V)$ dá os coeficientes angulares das curvas de um diagrama de fase P-T de sistemas de um componente. A equação de Clapeyron nos diz (*a*) como a pressão de vapor de um sólido varia com T (curva AO na Fig. 7.1*a*); (*b*) como a pressão de vapor de um líquido varia com T ou, de forma equivalente, como o ponto de ebulição de um líquido varia com P (curva AC na Fig. 7.1*a*); (*c*) como o ponto de fusão de um sólido varia com P (curva AD na Fig. 7.1*a*).

Para o equilíbrio de fases entre um gás de um componente e um sólido ou líquido, ignorar o volume da fase condensada e aproximar o gás como ideal converte a equação de Clapeyron em $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$.

As moléculas na região entre as fases experimentam forças diferentes e têm diferentes energias médias em relação às moléculas no seio de qualquer uma das fases macroscópicas. Portanto, é necessário trabalhar $\gamma\, d\mathcal{A}$ para mudar a área de interface reversivelmente entre as duas fases próximas a $d\mathcal{A}$, onde γ é a tensão superficial.

Para uma interface de forma esférica, a existência da tensão superficial leva a uma diferença de pressão entre as duas fases macroscópicas dada por $\Delta P = 2\gamma/R$, onde R é o raio da interface esférica. A fase no lado côncavo da interface está em uma pressão mais alta. Como a interface líquido-vapor em um tubo capilar é curva, essa diferença de pressão produzirá uma ascensão capilar do líquido, dado pela Eq. (7.37) para ângulo de contato zero.

Um sistema coloidal contém partículas cuja dimensão em pelo menos uma das direções está na faixa de 1 a 1000 nm.

Foram tratados no presente capítulo importantes tipos de cálculos, inclusive:

- Uso da regra de fase para determinar o número de graus de liberdade f.
- Uso de dados de $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ e de pressão de vapor para determinar o $\Delta_{vap}H_m$ ou o $\Delta_{sub}H_m$ de uma substância pura.
- Uso de $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ e da pressão de vapor em uma temperatura para determinar a pressão de vapor em outra temperatura.
- Uso de $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ para determinar o ponto de ebulição em uma dada pressão a partir do ponto de ebulição normal.
- Uso da equação de Clapeyron para determinar a variação do ponto de fusão com a pressão.
- Uso de dados de $dG_m = -S_m dT + V_m dP$ e de $\Delta_f G°$ para determinar P ou T de transição para converter uma forma de um sólido em outra.
- Cálculo da diferença de pressão de um lado ao outro da interface esférica a partir de $\Delta P = 2\,\gamma/R$.
- Cálculo da tensão superficial a partir da ascensão capilar usando a Eq. (7.37).

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA E FONTES DE DADOS

Denbigh, cap. 5; *de Heer*, caps. 18, 21; *Zemansky* e *Dittman*, cap. 16; *Andrews* (1971), cap. 25; *Adamson*; *Aveyard* e *Haydan*; *Defay*, *Prigogine*, *Bellemans* e *Everett*.

Pressões de vapor; entalpias e entropias de transições de fase. *Landolt-Börnstein*, 6.ed., vol. II, parte 2a, p. 1-184; vol. II, parte 4, p. 179-430. D. E. Gray (ed.), *American Institute of Physics Handbook*, 3.ed., McGraw-Hill, 1972, p. **4**-261 a **4**-315; p. **4**-222 a **4**-261. *Poling*,

Prausnitz e *O'Connell*, Apêndice A. I. Barin e O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, 1973. TRC Thermodynamic Tables (veja Seção 5.9 para referências completas). O. Kubaschewski e C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5. ed., Pergamon, 1979. J. Timmermans, *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, vols. I e II, Elsevier, 1950, 1965. *Lide e Kehiaian*, Seção 2.1. NIST Chemistry Webbook em webbook.nist.gov/.

Tensões superficiais e interfaciais: J. J. Jasper, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 841 (1972); *Landolt-Börnstein*, vol. II, parte 3, p. 420-468.

PROBLEMAS

Seção 7.1

7.1 Verdadeiro ou falso? (*a*) Como as três fases possíveis são sólido, líquido e gás, o valor máximo possível do número de fases p na regra das fases é 3. (*b*) O número de graus de liberdade f é o número de variáveis necessárias para especificar o estado termodinâmico de um sistema.

7.2 Para cada um dos sistemas vistos a seguir estar em equilíbrio, determine o número de graus de liberdade f e faça uma escolha razoável das variáveis intensivas independentes. (Ignore a ionização da água.) (*a*) Uma solução aquosa de sacarose. (*b*) Uma solução aquosa de sacarose e ribose. (*c*) Sacarose sólida e uma solução de sacarose e ribose. (*d*) Sacarose sólida, ribose sólida e uma solução aquosa de sacarose e ribose. (*e*) Água líquida e vapor d'água. (*f*) Uma solução aquosa de sacarose e vapor d'água. (*g*) Sacarose sólida, uma solução aquosa de sacarose e vapor d'água. (*h*) Água líquida, benzeno líquido (esses dois líquidos são essencialmente imiscíveis) e uma mistura de vapores desses dois líquidos.

7.3 (*a*) Se um sistema tem c_{ind} componentes independentes, qual é o número máximo de fases que podem existir em equilíbrio? (*b*) No livro *Regular Solutions* de J. H. Hildebrand e R. L. Scott (Prentice-Hall, 1962), há uma fotografia de um sistema com 10 fases líquidas em equilíbrio. O que deve ser verdade a respeito do número de componentes independentes nesse sistema?

7.4 (*a*) Para uma solução aquosa de H_3PO_4, escreva as condições de equilíbrio químico e a condição de eletroneutralidade. Qual é o f? Faça uma escolha razoável para as variáveis intensivas independentes. (*b*) Para uma solução de KBr e NaCl, escreva as relações estequiométricas entre as frações molares dos íons. A condição de eletroneutralidade dá uma relação independente? Qual é o f?

7.5 Determine f para os seguintes sistemas e faça uma escolha razoável para as variáveis intensivas independentes: (*a*) uma mistura gasosa de N_2, H_2 e NH_3 sem a presença de qualquer catalisador (de forma que a velocidade de reação seja zero); (*b*) uma mistura gasosa de N_2, H_2 e NH_3 com a presença de um catalisador para estabelecer o equilíbrio químico; (*c*) o sistema de (*b*) com a condição adicionada de que todo N_2 e H_2 devam vir da dissociação do NH_3; (*d*) Uma mistura em fase gasosa de N_2 e N em equilíbrio químico com a condição de que todo N venha da dissociação do N_2; (*e*) um sistema formado pelo aquecimento do $CaCO_3(s)$ puro para se decompor parcialmente em $CaO(s)$ e $CO_2(g)$, onde, além disso, parte de cada um dos sólidos $CaCO_3$ e CaO sublimou em vapor. (Não se adicionou qualquer CaO ou CO_2 de origem externa.)

7.6 No exemplo do HCN(*aq*) na Seção 7.1, a relação $n_{H^+} = n_{OH^-} + n_{CN^-}$ foi considerada como a relação de eletroneutralidade. Mostre que essa equação pode ser considerada como uma relação estequiométrica.

7.7 Para um sistema formado por NaCl(*s*) e NaCl(*aq*) em equilíbrio, determine o f se o sólido é considerado como consistindo na espécie simples NaCl e o soluto presente na solução (*a*) é considerado como NaCl(*aq*); (*b*) é considerado como $Na^+(aq)$ e $Cl^-(aq)$.

7.8 (*a*) Para a água líquida pura, calcule c_{ind} e f se consideramos que as espécies químicas presente são H_2O, H^+, OH^- e dímeros ligados por hidrogênio $(H_2O)_2$ formaram-se pela reação de associação $2H_2O \rightleftharpoons (H_2O)_2$. (*b*) O que acontece com c_{ind} e f se adicionamos trímeros ligados por hidrogênio $(H_2O)_3$ à lista de espécies?

7.9 Determine a relação entre f, c_{ind} e p se (*a*) paredes rígidas, permeáveis e termicamente condutoras separam todas as fases de um sistema; (*b*) paredes móveis, impermeáveis e termicamente condutoras separam todas as fases de um sistema.

Seção 7.2

7.10 Verdadeiro ou falso? (*a*) O ponto de ebulição normal é a temperatura na qual a pressão de vapor de um líquido é igual a 1 atm. (*b*) No ponto crítico de uma substância pura, as massas específicas do líquido e do vapor são iguais. (*c*) O valor mínimo possível de f na regra das fases é 1. (*d*) O ponto de ebulição normal da água pura é precisamente 100°C. (*e*) A entalpia de vaporização de um líquido torna-se zero no ponto crítico. (*f*) Ao longo de uma curva em um diagrama de fase de sistemas de um componente, $f = 1$. (*g*) No ponto triplo sólido-líquido-gás de um sistema de um componente, $f = 0$. (*h*) O CO_2 não tem ponto de ebulição normal. (*i*) O gelo funde-se acima de 0,00°C se a pressão é 100 torr.

7.11 Para cada uma das condições a seguir, indique que fase (sólido, líquido ou gás) da H_2O tem o menor potencial químico. (*a*) 25°C e 1 atm; (*b*) 25°C e 0,1 torr; (*c*) 0°C e 500 atm; (*d*) 100°C e 10 atm; (*e*) 100°C e 0,1 atm.

7.12 Para o diagrama de fase da H_2O da Fig. 7.1*a*, enuncie o número de graus de liberdade (*a*) ao longo da curva AC; (*b*) na área líquida; (*c*) no ponto triplo A.

7.13 A pressão de vapor da água a 25°C é 23,76 torr. (*a*) Se é colocado 0,360 g de H_2O em um recipiente rígido vazio a 25°C com $V = 10,0$ L, indique que fase(s) está(ao) presente(s) em equilíbrio e a massa de H_2O em cada fase. (*b*) O mesmo que (*a*), exceto que $V = 20,0$ L. Enuncie quaisquer aproximações que fizer.

7.14 O Ar tem pontos de fusão e ebulição normais de 83,8 e 87,3 K; seu ponto triplo fica em 83,8 K e 0,7 atm, e sua temperatura e pressão críticas são 151 K e 48 atm. Indique se o Ar é ou não sólido, líquido ou gás em cada uma das seguintes condições: (*a*) 0,9 atm e 90 K; (*b*) 0,7 atm e 80 K; (*c*) 0,8 atm e 88 K; (*d*) 0,8 atm e 84 K; (*e*) 1,2 atm e 83,5 K; (*f*) 1,2 atm e 86 K; (*g*) 0,5 atm e 84 K.

7.15 A Fig. 3.7 mostra um caminho isobárico reversível da água líquida a − 10ºC e 1 atm para gelo a − 10ºC e 1 atm. Use a Fig. 7.1 para ajudar a criar um caminho entre esses dois estados.

7.16 Para cada par, indique qual substância tem o $\Delta_{vap}H_m$ maior em seu ponto de ebulição normal: (*a*) Ne ou Ar; (*b*) H_2O ou H_2S; (*c*) C_2H_6 ou C_3H_8.

7.17 O ponto de ebulição normal do CS_2 é 319,4 K. Estime o $\Delta_{vap}H_m$ e o $\Delta_{vap}S_m$ do CS_2 no ponto de ebulição normal utilizando (*a*) a regra de Trouton; (*b*) a regra de Trouton-Hildebrand-Everett.

7.18 Use a relação entre entropia e desordem para explicar por que $\Delta_{vap}S_m$ no ponto de ebulição normal de um líquido que contém ligações hidrogênio excede o valor da regra de Trouton-Hildebrand-Everett.

7.19 Dados os pontos de ebulição normal 81,7 K para o CO, 614 K para o antraceno, 1691 K para o $MgCl_2$ e 2846 K para o Cu, (*a*) estime $\Delta_{vap}H_{m,p.eb.n}$ para cada uma dessas substâncias o mais exatamente possível; (*b*) use as fontes de dados do final do capítulo para determinar os valores experimentais de $\Delta_{vap}H_{m,p.eb.n}$ e calcular os erros percentuais em suas estimativas.

7.20 Considere os seguintes processos isotérmicos reversíveis em duas etapas: vaporização de um mol do líquido *i* a $T_{p.eb.n,i}$ e 1 atm a *i* gasoso com volume molar $V_{m,i}$; variação de volume do gás *i* de $V_{m,i}$ até um certo volume molar fixo $V_m^{\dagger}$. Mostre que, admitindo-se ser o ΔS_m para o processo em duas etapas o mesmo para qualquer líquido, obtém-se a regra de Trouton-Hildebrand-Everett $\Delta_{vap}S_{m,p.eb.n} = a + R \ln (T_{p.eb.n}/\text{K})$, onde *a* é uma constante.

Seção 7.3

7.21 Verdadeiro ou falso? (*a*) Para uma mudança de fase reversível a *T* e *P* constante, $\Delta S = \Delta H/T$. (*b*) A relação $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ não deverá ser aplicada a transições sólido-líquido. (*c*) A relação $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ não deverá ser aplicada a transições sólido-vapor. (*d*) A relação $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ não deverá ser aplicada próximo do ponto crítico. (*e*) $\int_{T_1}^{T_2} (1/T)dT = \ln (T_2 - T_1)$. (*f*) $\int_{T_1}^{T_2} (1/T)dT = (\ln T_2)/(\ln T_1)$.

7.22 O ponto de ebulição normal do dietil éter ("éter") é 34,5ºC, e seu $\Delta_{vap}H_{m,p.eb.n}$ é 6,38 kcal/mol. Determine a pressão de vapor do éter a 25,0ºC. Enuncie quaisquer aproximações que fizer.

7.23 Use a equação de Clapeyron e dados do Probl. 2.49 para determinar a pressão à qual a água congela a (*a*) − 1,00ºC; (*b*) − 10,00ºC. (*c*) Os valores experimentais dessas pressões são 131 atm e 1090 atm. Explique por que o valor que você encontrou em (*b*) está muito errado.

7.24 O calor de fusão do Hg em seu ponto de fusão normal, − 38,9ºC, é 2,82 cal/g. As massas específicas do Hg(*s*) e Hg(*l*) a − 38,9ºC e 1 atm são 14,193 e 13,690 g/cm³, respectivamente. Determine o ponto de fusão do Hg a (*a*) 100 atm; (*b*) 500 atm.

7.25 (*a*) Repita o exemplo do etanol da Seção 7.3 utilizando a média dos valores de $\Delta_{vap}H_m$ a 25ºC e a 78,3ºC em vez do valor a 78,3ºC. Compare o resultado com a pressão de vapor experimental de 25ºC. (*b*) Os volumes molares reais do vapor de etanol nas faixas de temperatura e pressão do presente exemplo são menores que os previstos por $PV_m = RT$. A inclusão da não idealidade do vapor vai melhorar ou piorar o acordo do resultado de (*a*) com a pressão de vapor experimental a 25ºC?

7.26 A entalpia média de sublimação do $C_{60}(s)$ (buckminsterfulereno) na faixa de 600 a 800 K foi determinada permitindo-se que o vapor em equilíbrio com o sólido a uma temperatura fixa vazasse em um espectrômetro de massas e medindo-se a intensidade integrada *I* dos picos do C_{60}. Observou-se que o gráfico de ln (*IT*/K) em função de T^{-1} tem um coeficiente angular médio de − 2,18 × 10⁴ K. [C. K. Mathews *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3566 (1992).] Pode-se mostrar que a pressão de vapor do sólido é proporcional a *IT* (veja o Probl. 14.36). Determine $\Delta_{sub}H_m$ do $C_{60}(s)$ nessa faixa de temperatura.

7.27 A pressão de vapor da água a 25ºC é 23,76 torr. Calcule o valor médio do ΔH_m de vaporização da água na faixa de temperatura de 25ºC a 100ºC.

7.28 O ΔH de vaporização da água é 539,4 cal/g no ponto de ebulição normal. (*a*) Muitas bactérias conseguem sobreviver a 100ºC formando esporos. A maioria dos esporos bacterianos morre a 120ºC. Portanto, as autoclaves empregadas para esterilizar instrumentos médicos e de laboratório são pressurizados para elevar o ponto de ebulição da água para 120ºC. Em que pressão a água ferve a 120ºC? (*b*) Qual é o ponto de ebulição da água no topo do Pico de Pike (altitude de 14100 pés, ou cerca de 4300 m), onde a pressão atmosférica é tipicamente 446 torr?

7.29 Algumas pressões de vapor do Hg líquido são:

t	80,0°C	100,0°C	120,0°C	140,0°C
P/torr	0,08880	0,2729	0,7457	1,845

(*a*) Determine o ΔH_m médio de vaporização nessa faixa de temperatura a partir de uma representação gráfica de ln *P* em função de 1/*T*. (*b*) Determine a pressão de vapor a 160ºC. (*c*) Estime o ponto de ebulição normal do Hg. (*d*) Repita (*b*) usando o Solver da planilha eletrônica para minimizar os somatórios dos quadrados dos desvios dos valores de *P* calculados a partir dos valores observados.

7.30 Algumas pressões de vapor do CO_2 sólido são

t	−120,0°C	−110,0°C	−100,0°C	−90,0°C
P/torr	9,81	34,63	104,81	279,5

(*a*) Determine o ΔH_m médio de sublimação nessa faixa de temperatura. (*b*) Determine a pressão de vapor a − 75ºC.

7.31 Utilize a regra de Trouton para mostrar que a variação ΔT do ponto de ebulição normal $T_{p.eb.n}$ devido a uma pequena variação ΔP da pressão é aproximadamente $\Delta T \approx T_{p.eb.n}\, \Delta P/(10\tfrac{1}{2}$ atm).

7.32 (*a*) A 0,01ºC, o $\Delta_{vap}H_m$ da H_2O é 45,06 kJ/mol, e o $\Delta_{fus}H_m$ do gelo é 6,01 kJ/mol. Determine o ΔH_m para a sublimação do gelo a 0,01ºC. (*b*) Calcule o coeficiente angular *dP*/*dT* de cada uma das três curvas no ponto triplo da H_2O. Veja o Probl. 2.49 para outros dados. Enuncie quaisquer aproximações que fizer.

7.33 Os dados de pressão de vapor em função da temperatura são frequentemente representados pela *equação de Antoine*

$$\ln (P/\text{torr}) = A - B/(T/\text{K} + C)$$

onde *A*, *B* e *C* são constantes escolhidas para ajustar os dados e K = 1 kelvin. A equação de Antoine é muito exata em uma faixa limitada de pressão de vapor, tipicamente 10 torr a 1500 torr. Para a H_2O na faixa de temperatura de 11ºC a 168ºC, as constantes de Antoine são *A* = 18,3036, *B* = 3816,44, *C* = − 46,13. (*a*) Utilize a equação de Antoine para determinar as pressões de vapor de H_2O

a 25°C e 150°C e compare com os valores experimentais 23,77 torr e 3569 torr. (*b*) Use a equação de Antoine para calcular o $\Delta_{vap}H_m$ da H_2O a 100°C. Enuncie quaisquer aproximações que fizer. (Para resultados mais exatos, veja o Probl. 8.43.)

7.34 Mostre que quando $T_2 - T_1 \ll T_1$, a Eq. (7.25) pode ser substituída pela (7.24). *Sugestões*: Na (7.25), substitua T_2 por $T_1 + \Delta T$ e use (8.36).

7.35 A pressão de vapor do $SO_2(s)$ é 1,00 torr a 177,0 K e 10,0 torr a 195,8 K. A pressão de vapor do $SO_2(l)$ é 33,4 torr a 209,6 K e 100,0 torr a 225,3 K. (*a*) Determine a temperatura e a pressão do ponto triplo do SO_2. Enuncie quaisquer aproximações que fizer. (*b*) Determine o ΔH_m de fusão do SO_2 no ponto triplo.

7.36 O ponto de fusão normal do Ni é 1452°C. A pressão de vapor do Ni líquido é 0,100 torr a 1606°C e 1,00 torr a 1805°C. O calor molar de fusão do Ni é $4{,}2_5$ kcal/mol. Fazendo aproximações razoáveis, estime a pressão de valor do Ni sólido a 1200°C.

Seção 7.4

7.37 A 1000 K e 1 bar, o V_m da grafita é 1,97 cm³/mol maior que o do diamante, e o $\Delta_f G^\circ_{di} = 6{,}07$ kJ/mol. Determine a pressão correspondente ao ponto igual a 1000 K sobre a curva de transição de fase diamante-grafita.

7.38 A forma estável do estanho à temperatura e pressão ambiente é o estanho branco, que tem uma estrutura cristalina metálica. Quando o estanho é empregado para construção em climas frios, ele pode ser gradativamente convertido na forma alotrópica cinza, cuja estrutura é não metálica. Use dados do Apêndice para determinar a temperatura abaixo da qual o estanho cinza é a forma estável a 1 bar. Enuncie quaisquer aproximações que fizer.

7.39 No Exemplo 7.7 na Seção 7.4, determinamos 15100 bar como a pressão de transição grafita-diamante a 25°C. A 25°C, a grafita é mais compressível que o diamante. Se isso fosse levado em conta, explique por que obteríamos uma pressão de transição maior que 15100 bar.

7.40 Se B e C são duas formas polimórficas de um sólido, e se B é mais estável que C a *T* e *P* ambiente, prove que C deve ser mais solúvel em água que B a *T* e *P* ambiente.

Seção 7.5

7.41 Esquematize *H* em função de *T* para (*a*) uma transição de primeira ordem; (*b*) uma transição de segunda ordem; (*c*) uma transição lambda onde C_P é infinito a T_λ. [*Sugestão*: Utilize a Eq. (4.30).] Repita o problema para *S* em função de *T*.

7.42 Para o latão β, chamemos os sítios ocupados por átomos de Cu a $T = 0$ de sítios C_0 e chamemos os sítios de Zn a $T = 0$ de Z_0. A uma dada temperatura *T*, seja *r* o número de átomos nas posições certas (um átomo de Cu em um sítio C_0 ou um de Zn em um Z_0) e seja *w* o número de átomos nas posições erradas (Cu em um sítio Z_0 ou Zn em C_0). O parâmetro σ_l da *ordem de longo alcance* é definido como $\sigma_l \equiv (r - w)/(r + w)$. (*a*) Qual é o σ_l a $T = 0$? (*b*) Qual é o σ_l se todos os átomos estão nos sítios errados? Essa situação seria altamente ordenada ou altamente desordenada? (*c*) Qual é o σ_l em T_λ, em que o número de átomos corretamente e o número de átomos erradamente localizados são iguais? (*d*) Qual é o σ_l em cada um dos desenhos na Fig. 7.12? Seja n_p o número total de pares de vizinhos mais próximos de átomos no latão β e seja n_{rp} o número de pares corretos de vizinhos mais próximos (Cu-Zn ou Zn-Cu). O parâmetro σ_s da *ordem de curto alcance* é definido como $\sigma_s \equiv 2n_{rp}/n_p - 1$. (*e*) Qual é o σ_s a $T = 0$? (*f*) Qual é o σ_s no limite $T \to \infty$ de completa desordem? (*g*) Qual é o σ_s em cada um dos desenhos na Fig. 7.12? *Observação*: Conte somente os pares dos vizinhos mais próximos; esses são pares com um átomo no centro de um quadrado e um no vértice desse quadrado. (*h*) Esboce o gráfico de σ_l e σ_s em função de T/T_λ usando os resultados do presente problema e as informações na Seção 7.5.

7.43 Explique o que ocorre na transição lambda ordem-desordem no HI(*s*). (*Sugestão*: Essa molécula é polar.)

7.44 Para $T_\lambda - 10^{-2}\,\text{K} < T < T_\lambda - 10^{-9}\,\text{K}$, os valores medidos de C_P do He líquido obedecem à relação [J. A. Lipa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 944 (1996)]

$$C_P/(\text{J/mol-K}) = (A'/\alpha)t^{-\alpha}(1 + Dt^{1/2} + Et) + B$$

onde $A' = 5{,}7015$, $\alpha = -0{,}01285$, $D = -0{,}0228$, $E = 0{,}323$, $B = 456{,}28$ e $t \equiv 1 - T/T_\lambda$. Para $T_\lambda + 10^{-6}\,\text{K} > T > T_\lambda + 10^{-8}\,\text{K}$, a mesma equação se mantém válida exceto que A' é substituído por $A = 6{,}094$ e *t* é substituído por $s \equiv T/T_\lambda - 1$. (*a*) Suponha que essas expressões se mantenham válidas até T_λ e determine o C_P em T_λ. (*b*) Determine $\partial C_P/\partial T$ em T_λ. (*c*) Use uma planilha eletrônica ou outro programa para representar graficamente C_P em função de $(T - T_\lambda)/T_\lambda$ na região próxima de T_λ. (α é chamado de um *expoente crítico*. Há uma teoria substancial voltada à previsão de α e outros expoentes críticos para transições de fase contínuas. Veja J. J. Binney *et al.*, *The Theory of Critical Phenomena*, Oxford, 1992.)

Seção 7.7

7.45 Verdadeiro ou falso? (*a*) Aumentar a área de uma interface líquido-vapor aumenta o *U* do sistema. (*b*) A tensão superficial de um líquido tende a zero à medida que a temperatura se aproxima da temperatura crítica.

7.46 Confirme (7.27) para as unidades de tensão superficial.

7.47 (*a*) Calcule a área da superfície de uma esfera de 1,0 cm³ de ouro. (*b*) Calcule a área da superfície de uma dispersão coloidal de 1,0 cm³ de ouro em que cada partícula de ouro é uma esfera de raio 30 nm.

7.48 Calcule o trabalho mínimo necessário para aumentar a área da superfície da água de 2,0 cm² para 5,0 cm² a 20°C. A tensão superficial da água é 73 mN/m a 20°C.

7.49 A tensão superficial do acetato de etila a 0°C é 26,5 mN/m, e sua temperatura crítica é 532,2 K. Estime sua tensão superficial a 50°C. O valor experimental é 20,2 mN/m.

7.50 J. R. Brock e R. B. Bird [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **1**, 174 (1955)] observaram que, para líquidos que não são altamente polares ou que contenham ligações hidrogênio, a constante γ_0 em (7.28) geralmente é bem aproximada por

$$\gamma_0 = (P_c/\text{atm})^{2/3}(T_c/\text{K})^{1/3}(0{,}432/\,Z_c - 0{,}951)\ \text{dina/cm}$$

onde P_c, T_c e Z_c são a pressão, a temperatura e o fator de compressibilidade críticos. Para o acetato de etila, $P_c = 37{,}8$ atm, $T_c = 523{,}2$ K e $Z_c = 0{,}252$. Calcule o erro percentual do valor de γ previsto por Brock-Bird para o acetato de etila a 0°C. O valor experimental é de 26,5 dina/cm.

7.51 Calcule γ/l_z na Eq. (7.30) para os valores típicos de $l_z = 10$ cm e $\gamma = 50$ dina/cm; expresse sua resposta em atmosferas.

Seção 7.8

7.52 Verdadeiro ou falso? (*a*) No equilíbrio em um sistema fechado sem quaisquer fronteiras entre as fases, todas as fases devem estar à mesma temperatura e à mesma pressão. (*b*) Para um sistema bifásico com uma interface curva, a fase no lado côncavo está a uma pressão maior que a outra fase.

7.53 Calcule a pressão no interior de uma bolha de gás em água a 20°C se a pressão da água é 760 torr e o raio da bolha é 0,040 cm. Veja o Probl. 7.48 para γ.

7.54 A 20°C, a ascensão capilar ao nível do mar para o metanol em contato com o ar em um tubo com diâmetro interno de 0,350 mm é 3,33 cm. O ângulo de contato é zero. As massas específicas do metanol e ar a 20°C são 0,7914 e 0,0012 g/cm^3. Determine γ para o CH_3OH a 20°C.

7.55 Para a interface Hg-ar no vidro, $\theta = 140°$. Determine a depressão capilar do Hg em contato com o ar a 20°C em um tubo de vidro com diâmetro interno de 0,350 mm. Para o Hg a 20°C, $\rho =$ 13,59 g/cm^3 e $\gamma = 490$ ergs/cm^2. (Veja o Probl. 7.54).

7.56 A 20°C, a tensão interfacial para o *n*-hexano líquido e água é 52,2 ergs/cm^2. As massas específicas do *n*-hexano e água a 20°C são 0,6599 e 0,9982 g/cm^3. Supondo um ângulo de contato zero, calcule a ascensão capilar a 20°C em um tubo com 0,350 mm de diâmetro interno inserido em um sistema bifásico *n*-hexano-água.

7.57 (*a*) Na Eq. (7.37), *h* é a altura do fundo do menisco. Portanto, a Eq. (7.37) ignora a presença devido à pequena quantidade do líquido β que está acima do fundo do menisco. Mostre que, se esse líquido é levado em conta, então $\gamma = \frac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha)gr(h + \frac{1}{3}r)$ para $\theta = 0$. (*b*) Refaça o Probl. 7.54 usando essa equação mais exata.

7.58 Dois tubos capilares com raios internos de 0,600 e 0,400 mm são inseridos em um líquido com massa específica de 0,901 g/cm^3 em contato com ar de massa específica de 0,001 g/cm^3. A diferença entre as ascensões capilares nos tubos é 1,00 cm. Determine γ. Suponha um ângulo de contato zero.

Seção 7.9

7.59 Seja K_c° a constante de equilíbrio padrão na escala de concentração para o equilíbrio $n\text{L} \rightleftharpoons \text{L}_n$ entre monômeros e micelas em solução, onde L é uma espécie sem carga (por exemplo, um polioxietileno). (*a*) Seja *c* a concentração estequiométrica do soluto (isto é, o número de mols do monômero usado para preparar um litro de solução) e seja *x* a concentração de micelas em equilíbrio: $x = [\text{L}_n]$, onde os colchetes denotam concentração. Mostre que $c = nx + (x/K_c)^{1/n}$. Suponha que todos os coeficientes de atividade sejam 1. (*b*) Seja *f* a fração de L presente na forma de monômero. Mostre que $f = 1 - nx/c$. (*c*) Para $n = 50$ e $K_c^\circ = 10^{200}$, calcule e represente graficamente [L], $n[\text{L}_n]$ e *f* como funções de *c*. (*Sugestão*: Calcule *c* para vários valores supostos de *x*, em vez do inverso.) (*d*) Se a cmc é tomada como o valor de *c* para o qual $f =$ 0,5, dê o valor da cmc.

Aspectos Gerais

7.60 Quem tem a maior pressão de vapor a − 20°C, gelo ou água líquida super-resfriada? Explique.

7.61 No ponto triplo sólido-líquido-vapor de uma substância pura, quem tem o maior coeficiente angular, a curva sólido-vapor ou a líquido-vapor? Explique.

7.62 Um bécher ao nível do mar contém água pura. Calcule a diferença entre o ponto de congelamento da água na superfície e água 10 cm abaixo da superfície.

7.63 No fundo do mar na Fenda de Galápagos, a água aquecida até 350°C jorra de orifícios hidrotérmicos a uma profundidade de 3000 m. Essa água vai ferver ou permanecer líquida a essa profundidade? A pressão de vapor da água é 163 atm a 350°C. (O calor dessa água é utilizado como uma fonte de energia pelas bactérias oxidantes do sulfeto contidas nos tecidos dos anelídeos que vivem no fundo do oceano.)

7.64 No Probl. 4.28*b*, observamos que ΔG é − 2,76 cal/g para a conversão de água super-resfriada em gelo, ambos a −10°C e 1 atm. A pressão de vapor do gelo é 1,950 torr a −10°C. Determine a pressão de vapor da água super-resfriada a −10°C. Ignore o efeito de variações de pressão no G_m das fases condensadas.

7.65 A pressão de vapor da água líquida a 0,01°C é 4,585 torr. Determine a pressão de vapor do gelo a 0,01°C.

7.66 (*a*) Considere um sistema bifásico, onde uma das fases é o líquido puro A e a segunda fase é uma mistura gasosa ideal de vapor de A com o gás inerte B (supostamente insolúvel no líquido A). A presença do gás B altera μ_A^l, o potencial químico do líquido A, porque B aumenta a pressão total sobre a fase líquida. No entanto, como se supõe que o vapor seja ideal, a presença de B não afeta μ_A^g, o potencial químico de A na fase vapor [veja a Eq. (6.4)]. Por causa de seu efeito em μ_A^l, o gás B afeta a posição do equilíbrio líquido-vapor, e sua presença altera a pressão de vapor em equilíbrio de A. Imagine uma variação isotérmica infinitesimal *dP* da pressão total *P* do sistema. Mostre que isso causa uma variação dP_A da pressão de vapor de A dada por

$$\frac{dP_A}{dP} = \frac{V_{m,A}^l}{V_{m,A}^g} = \frac{V_{m,A}^l P_A}{RT} \qquad T \text{ constante} \qquad (7.38)$$

A Eq.(7.38) frequentemente é chamada de equação de Gibbs. Como $V_{m,A}^l$ é muito menor que $V_{m,A}^g$, a presença do gás B a pressões baixas ou moderadas só tem um pequeno efeito na pressão de vapor de A. (*b*) A pressão de vapor da água a 25°C é 23,76 torr. Calcule a pressão de vapor da água a 25°C na presença de gás ideal inerte insolúvel em água à pressão de 1 atm.

7.67 A pressão de vapor da água a 25°C é 23,766 torr. Calcule o ΔG_{298}° para o processo $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$. Suponha que o vapor seja ideal. Compare com o valor encontrado a partir de dados do Apêndice.

7.68 O benzeno obedece à regra de Trouton, e seu ponto de ebulição normal é 80,1°C. (*a*) Utilize (7.22) para derivar uma equação para a pressão de vapor do benzeno como função de *T*. (*b*) Determine a pressão de vapor do C_6H_6 a 25°C. (*c*) Determine o ponto de ebulição do C_6H_6 a 620 torr.

7.69 Algumas pressões de vapor para $H_2O(l)$ são 4,258 torr a − 1,00°C; 4,926 torr a 1,00°C; 733,24 torr a 99,00°C; e 787,57 torr a 101,00°C. (*a*) Calcule ΔH_m, ΔS_m e ΔG_m para a vaporização em equilíbrio de $H_2O(l)$ a 0°C e a 100°C. Explique por que o valor calculado de $\Delta_{vap}H_m$ a 100°C difere ligeiramente do valor verdadeiro. (*b*) Calcule ΔH° e ΔS° para a vaporização da $H_2O(l)$ a 0°C; faça aproximações razoáveis. A pressão de vapor da água a 0°C é 4,58 torr.

7.70 É preparada uma solução misturando-se n_A^s mols do solvente A com n_B^s mols do soluto B. A letra s significa estequiométrico,

e indica que esses números de mols não precisam ser o número de mols de A e B realmente presentes na solução, considerando-se que A e B podem reagir em solução. Na solução, A e B reagem formando E e F de acordo com

$$aA + bB \rightleftharpoons eE + fF$$

Se $b = 0$, essa reação pode ser a dissociação ou a associação do solvente. Se $b \neq 0$, a reação pode ser a solvatação do soluto B. Não se adiciona qualquer E ou F de fontes externas. Portanto, $c_{ind} = c - r - a = 4 - 1 - 1 = 2$.

Imagine que sejam adicionados dn_A^x e dn_B^x mols de A e B à solução. Essa adição desloca o equilíbrio da reação para a direita, e o grau de reação varia em $d\xi$. Já que $dn_i = \nu_i \, d\xi$ para uma reação, a variação real do número de mols de A é $dn_A = dn_A^x + \nu_A \, d\xi = dn_A^x - a \, d\xi$. A grandeza $\Sigma_i \, \mu_i \, dn_i$ que ocorre na equação de Gibbs para dG é $\Sigma_i \, \mu_i \, dn_i = \mu_A \, dn_A + \mu_B \, dn_B + \mu_E \, dn_E + \mu_F \, dn_F$. (*a*) Mostre que

$$\sum_i \mu_i \, dn_i = \mu_A \, dn_A^x + \mu_B \, dn_B^x$$

contanto que o equilíbrio da reação seja mantido. Assim, podemos tomar o somatório sobre apenas os componentes independentes A e B e ignorar a solvatação, a associação ou a dissociação. (*b*) Use o resultado da parte (*a*) para mostrar que

$$\mu_A = (\partial G / \partial n_A^x)_{T,P,n_B^x}$$

7.71 Para pressões abaixo de 10^4 atm, quais das seguintes fases podem existir a temperaturas arbitrariamente próximas do zero absoluto: (*a*) $H_2O(s)$; (*b*) $H_2O(l)$; (*c*) $H_2O(g)$?

7.72 A partir da Eq. (7.34), uma gota de líquido de raio r está a uma pressão maior do que o vapor com o qual se encontra em equilíbrio. Esse aumento da pressão afeta o potencial químico do líquido e eleva sua pressão de vapor ligeiramente. (*a*) Utilize a forma integrada da Eq. (7.38) no Probl. 7.66 para mostrar que a pressão P_r de vapor de tal gota é

$$P_r = P \exp(2\gamma V_{m,l}/rRT)$$

onde $V_{m,l}$ é o volume molar do líquido, e P é sua pressão de vapor. Essa é a *equação de Kelvin*. (*b*) A pressão de vapor e a tensão superficial da água a 20°C são 17,535 torr e 73 dina/cm. Calcule a pressão de vapor a 20°C de uma gota de água de raio $1{,}00 \times 10^{-5}$ cm.

7.73 Verdadeiro ou falso? (*a*) Para um sistema de um componente, o número máximo de fases que podem coexistir em equilíbrio é três. (*b*) A equação $dP/dT = \Delta H/(T \, \Delta V)$ é exata. (*c*) A equação $d \ln P/dT = \Delta H_m/RT^2$ é exata. (*d*) Quando três fases coexistem em equilíbrio em um sistema de um componente, uma das fases deve ser um gás, outra deve ser um líquido, e uma outra deve ser um sólido. (*e*) Para um sistema de um componente, a fase mais estável a T e P dadas é a fase com o menor G_m. (*f*) H_2O sólida não pode existir a 100°C como uma fase estável. (*g*) Para uma substância pura, a pressão de vapor do sólido é igual à pressão de vapor do líquido à temperatura do ponto triplo. (*h*) A água líquida não pode existir a 1 atm e 150°C. (*i*) Se as fases α e β de um sistema fechado estão em equilíbrio, então μ^α deve ser igual a μ^β.

CAPÍTULO 8

Gases Reais

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

8.1 FATORES DE COMPRESSIBILIDADE

Um gás ideal obedece à equação de estado $PV_m = RT$. O presente capítulo examina o comportamento P-V-T dos gases reais.

Como medida do desvio da idealidade do comportamento de um gás real, definimos o **fator de compressibilidade** ou **fator de compressão** Z de um gás como

$$Z(P, T) \equiv PV_m/RT \tag{8.1}$$

Não confunda fator de compressibilidade Z com a compressibilidade isotérmica κ. Uma vez que V_m em (8.1) é uma função de T e P (Seção 1.7), Z é uma função de T e P. Para um gás ideal, $Z = 1$ para todas as temperaturas e pressões. A Fig. 8.1*a* mostra a variação de Z com P a 0ºC para diversos gases. A Fig. 8.1*b* apresenta a variação de Z com P para o CH_4 em várias temperaturas. Observe que $Z = V_m/V_m^{id}$ e que $Z = P/P_{id}$, onde V_m^{id} é o volume molar de um gás ideal à mesma T e P que o gás real, e P_{id} é a pressão de um gás ideal à mesma T e V_m que o gás real. Quando $Z < 1$, o gás exerce uma pressão menor que um gás ideal exerceria. A Fig. 8.1*b* mostra que, em pressões elevadas, a P de um gás pode ser facilmente 2 ou 3 vezes maior ou menor que P_{id}.

As curvas da Fig. 8.1 mostram que o comportamento ideal ($Z = 1$) é aproximado no limite $P \to 0$ e também no limite $T \to \infty$. Para cada um desses limites, o volume do gás tende ao infinito e a massa específica tende a zero, para uma quantidade fixa do gás. Os desvios da idealidade são devidos às forças intermoleculares e ao volume não nulo das próprias moléculas. Quando a massa específica é igual a zero, as moléculas ficam infinitamente afastadas umas das outras e as forças intermoleculares são nulas. Em um volume infinito, o volume das próprias moléculas é insignificante se comparado ao volume infinito ocupado pelo gás. Assim, a equação de estado dos gases ideais é obedecida quando a massa específica do gás tende a zero.

Um gás real, então, obedece a $PV = ZnRT$. Tabelas numéricas de $Z(P, T)$ são disponíveis para muitos gases.

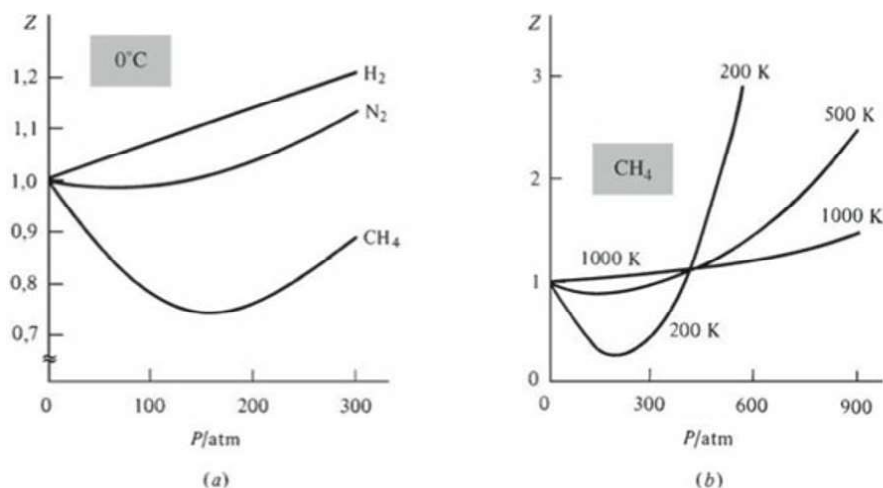



Figura 8.1

(*a*) Fatores de compressibilidade de alguns gases a 0ºC. (*b*) Fatores de compressibilidade do metano em diversas temperaturas.

8.2 EQUAÇÕES DE ESTADO DOS GASES REAIS

Uma fórmula algébrica para a equação de estado de um gás real é mais conveniente que as tabelas numéricas de Z. A mais conhecida dessas equações é a **equação de van der Waals**

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \qquad \text{ou} \qquad P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \tag{8.2}$$

onde a segunda equação é obtida dividindo-se a primeira por $V_m - b$ e explicitando-se P. Além da constante dos gases, R, a equação de van der Waals contém outras duas constantes, a e b, cujos valores diferem para gases diferentes. Um método para determinar os valores de a e b é dado na Seção 8.4. O termo a/V_m^2 em (8.2) destina-se a corrigir o efeito das forças intermoleculares de atração na pressão do gás. Esse termo diminui à medida que V_m e a distância intermolecular média aumentam. O volume não nulo das próprias moléculas torna o volume disponível para as moléculas se moverem no interior do gás menor do que V; então, um certo volume b é subtraído de V_m. O volume b é aproximadamente igual ao volume molar do sólido ou líquido, onde as moléculas estão juntas; b é aproximadamente o volume excluído por forças intermoleculares de repulsão. A equação de van der Waals é uma importante melhora em relação à equação dos gases ideais, mas é insatisfatória em pressões muito altas, e sua exatidão global é ruim.

Figura 8.2

Variações típicas do segundo e terceiro coeficientes viriais $B(T)$ e $C(T)$, respectivamente, em função da temperatura.

Uma equação de estado de dois parâmetros bastante exata para gases é a **equação de Redlich-Kwong** [O. Redlich e J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.*, **44**, 233 (1949)]:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{1/2}} \tag{8.3}$$

que é útil em faixas muito amplas de T e P. Para qualquer gás, os parâmetros a e b de Redlich-Kwong diferem em valor de a e b de van der Waals.

A mecânica estatística mostra (Seção 21.11) que a equação de estado de um gás real a uma pressão não muito elevada pode ser expressa como a seguinte série de potências em $1/V_m$:

$$PV_m = RT\left[1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \cdots\right] \tag{8.4}$$

Essa é a **equação de estado do virial**. Os coeficientes B, C, ..., que são funções apenas de T, são o **segundo, terceiro, ... coeficientes do virial**. Eles são determinados a partir de dados P-V-T experimentais de gases (Probls. 8.38 e 10.64). Geralmente, a limitada exatidão dos dados permite a avaliação de apenas $B(T)$ e, às vezes, $C(T)$. A Fig. 8.2 é a representação gráfica do comportamento típico de B e C em função de T. Alguns valores de $B(T)$ para o Ar são

$B/(\text{cm}^3/\text{mol})$	−251	−184	−86	−47	−28	−16	−1	7	12	22
T/K	85	100	150	200	250	300	400	500	600	1000

A mecânica estatística permite a obtenção de equações que relacionam os coeficientes viriais à energia potencial de forças intermoleculares.

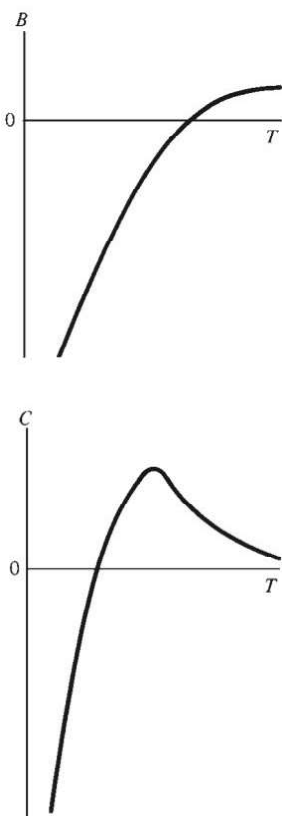
Uma forma da equação do virial equivalente a (8.4) usa uma série de potências em P:

$$PV_m = RT[1 + B^\dagger(T)P + C^\dagger(T)P^2 + D^\dagger(T)P^3 + \cdots] \tag{8.5}$$

As relações entre os coeficientes $B^\dagger$, $C^\dagger$,... e B, C,... em (8.4) são determinadas no Probl. 8.4. Obtém-se

$$B = B^\dagger RT, \qquad C = (B^{\dagger 2} + C^\dagger)R^2T^2 \tag{8.6}$$

Se P não é elevada, os termos além de C/V_m^2 ou $C^\dagger P^2$ em (8.4) e (8.5) geralmente são insignificantes e podem ser omitidos. Em pressões elevadas, os termos superiores tornam-se importantes. Em pressões muito altas, a equação do virial falha. Para gases em pressões de até algumas atmosferas, pode-se eliminar os termos após o segundo termo em (8.4) e (8.5), contanto que T não seja muito baixa; a Eq. (8.5) fica assim

$$V_m = RT/P + B \qquad P \text{ baixa} \tag{8.7}$$

em que foi utilizada (8.6). A Eq. (8.7) fornece uma maneira conveniente e exata de corrigir a não idealidade do gás a P baixa. A Eq. (8.7) mostra que, a P muito baixa, o segundo coeficiente do virial $B(T)$ é a correção do volume molar dos gases ideais RT/P. Por exemplo, para o Ar(g) a 250,00 K e 1,0000 atm, a equação do virial truncada (8.7) e a tabela precedente de valores de B para o Ar dá $V_m = RT/P + B = 20515\ cm^3/mol - 28\ cm^3/mol = 20487\ cm^3/mol$.

A multiplicação da equação de van der Waals (8.2) por V_m/RT dá o fator de compressibilidade $Z = PV_m/RT$ de um gás de van der Waals (vdW) como

$$\frac{PV_m}{RT} = Z = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m} = \frac{1}{1 - b/V_m} - \frac{a}{RTV_m} \qquad \text{gás de vdW}$$

onde o numerador e o denominador do primeiro termo foram divididos por V_m. Como $1/(1 - b/V_m)$ é maior que 1, as repulsões intermoleculares (representadas por b) tendem a tornar Z maior que 1 e P maior que P_{id}. Como $-a/RTV_m$ é negativo, as atrações intermoleculares (representadas por a) tendem a diminuir Z e tornar P menor que P_{id}.

b é aproximadamente o volume molar do líquido, então, teremos $b < V_m$ para o gás e $b/V_m < 1$. Podemos, portanto, usar a seguinte expansão para $1/(1 - b/V_m)$:

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots \qquad \text{para } |x| < 1 \tag{8.8}$$

Você pode se recordar de (8.8) do seu estudo de séries geométricas. A Eq. (8.8) também pode ser obtida como uma série de Taylor (Seção 8.9). O emprego de (8.8) com $x = b/V_m$ dá

$$\frac{PV_m}{RT} = Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \frac{b^3}{V_m^3} + \cdots \qquad \text{gás de vdW} \tag{8.9}$$

A equação de van der Waals tem agora a mesma forma da equação do virial (8.4). A previsão de van der Waals para o segundo coeficiente do virial é $B(T) = b - a/RT$.

Em pressões baixas, V_m é muito maior que b e os termos b^2/V_m^2, b^3/V_m^3, ... em (8.9) podem ser ignorados dando $Z \approx 1 + (b - a/RT)/V_m$. A T baixa (e P baixa), consideramos $a/RT > b$, de modo que $b - a/RT$ é negativo, Z é menor que 1 e P é menor que P_{id} (como se observa nas regiões de P baixa das curvas do CH_4 a 200 K e 500 K na Fig. 8.1*b*). A T baixa, as atrações intermoleculares (a de van der Waals) são mais importantes que as repulsões intermoleculares (b de van der Waals) na determinação de P. A T alta (e P baixa), temos $b - a/RT > 0$; $Z > 1$ e $P > P_{id}$ (como na curva de 1000 K na Fig. 8.1*b*). A T alta, as moléculas chocam-se umas contra as outras com mais intensidade que a T baixa, o que aumenta a influência das repulsões sobre P.

Uma comparação entre as equações de estado para gases [K. K. Shah e G. Thodos, *Ind. Eng. Chem.*, **57**(3), 30 (1965)] concluiu que a equação de Redlich-Kwong é a melhor equação de estado de dois parâmetros. Devido a sua simplicidade e exatidão, a equação de Redlich-Kwong tem sido amplamente empregada, embora agora tenha sido suplantada por equações de estado mais exatas (Seção 8.4).

Misturas de Gases

Até aqui viemos considerando gases reais puros. Para uma mistura de gases reais, V depende das frações molares, bem como de T e P. Uma abordagem para tratar o comportamento P-V-T das misturas de gases reais é usar uma equação de estado de dois parâmetros como a de van der Waals ou Redlich-Kwong com os parâmetros a e b considerados como funções da composição da mistura. Para uma mistura de dois gases, 1 e 2, frequentemente se considera

$$a = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 (a_1 a_2)^{1/2} + x_2^2 a_2 \qquad \text{e} \qquad b = x_1 b_1 + x_2 b_2 \tag{8.10}$$

onde x_1 e x_2 são as frações molares dos componentes. b está relacionado à dimensão molecular, então b é considerado como uma média ponderada de b_1 e b_2. O parâmetro a está relacionado às atrações intermoleculares. A grandeza $(a_1 a_2)^{1/2}$ é uma estimativa da interação entre as moléculas do gás 1 e do gás 2. Na aplicação de uma equação de estado a uma mistura, V_m é interpretado como o **volume molar médio** do sistema, definido por

$$V_m \equiv V/n_{tot} \tag{8.11}$$

Para a equação de estado do virial, o segundo coeficiente do virial para uma mistura de dois gases é $B = x_1^2B_1 + 2x_1x_2B_{12} + x_2^2B_2$, onde B_{12} é melhor determinado a partir de dados experimentais sobre a mistura, mas pode ser estimado de forma muito aproximada como $B_{12} \approx \frac{1}{2}(B_1 + B_2)$.

A **regra de mistura** (8.10) funciona bem somente se as moléculas dos gases 1 e 2 forem semelhantes (por exemplo, dois hidrocarbonetos). Para melhorar o desempenho, o parâmetro a em (8.10) muitas vezes é modificado para $a = x_1^2a_1 + 2x_1x_2(1 - k_{12})(a_1a_2)^{1/2} + x_2^2a_2$, onde k_{12} é uma constante, cujo valor é determinado por ajuste de dados experimentais para os gases 1 e 2 e difere para diferentes pares de gases. Muitas outras regras de mistura foram propostas [veja P. Ghosh, *Chem. Eng. Technol.*, **22**, 379 (1999)].

8.3 CONDENSAÇÃO

Contanto que T esteja abaixo da temperatura crítica, qualquer gás real condensa-se em um líquido quando a pressão aumenta suficientemente. A Fig. 8.3 é a representação gráfica de diversas isotermas para a H_2O em um diagrama *P-V*. (Essas isotermas correspondem a linhas verticais no diagrama de fase *P-T* da Fig. 7.1.) Para temperaturas abaixo de 374°C, o gás condensa-se em um líquido com o aumento de P. Considere a isoterma a 300°C. Para ir de R até S, empurramos lentamente o pistão para dentro, diminuímos V e V_m e aumentamos P, enquanto mantemos o gás em um banho a temperatura constante. Tendo chegado a S, agora observamos que empurrar o pistão mais para dentro faz com que parte do gás se liquefaça. À medida que o volume é reduzido, mais do gás se liquefaz até que, no ponto W, temos tudo líquido. Veja a Fig. 8.4. Para todos os pontos entre S e W na isoterma, duas fases estão presentes. Além disso, a pressão do gás sobre o líquido (sua pressão de vapor) permanece constante para todos os pontos entre S e W. (Os termos **vapor saturado** e **líquido saturado** referem-se a um gás e um líquido em equilíbrio entre si; de S até W, as fases vapor e líquida são saturadas.) Indo de W até Y empurrando o pistão para dentro ainda um pouco mais, observamos um aumento acentuado de pressão com uma pequena diminuição do volume; os líquidos são relativamente incompressíveis. A isoterma RSTUWY da Fig. 8.3 corresponde à linha vertical RSY da Fig. 7.1.

Acima da temperatura crítica (374°C para água), nenhuma compressão causará a separação de uma fase líquida em equilíbrio com o gás. À medida que nos aproximamos da isoterma crítica a partir de baixo, o comprimento da porção horizontal de uma isoterma, onde líquido e gás coexistem, diminui até chegar a zero no ponto crítico. Os volumes molares do líquido e do gás saturados a 300°C são dados pelos pontos W e S. À medida que T aumenta, a diferença entre os volumes molares do líquido e do gás saturados diminui, chegando a zero no ponto crítico (Fig. 7.2).

Figura 8.3

Isotermas da H_2O (curvas contínuas) em um desenho fora de escala. A curva tracejada separa a região bifásica das regiões monofásicas. O ponto crítico encontra-se na parte superior da curva tracejada e tem V_m = 56 cm³/mol. Para a região bifásica, $V_m = V/n_{tot}$. (A curva pontilhada mostra o comportamento de uma isoterma de van der Waals ou de Redlich-Kwong na região bifásica; veja a Seção 8.4.)

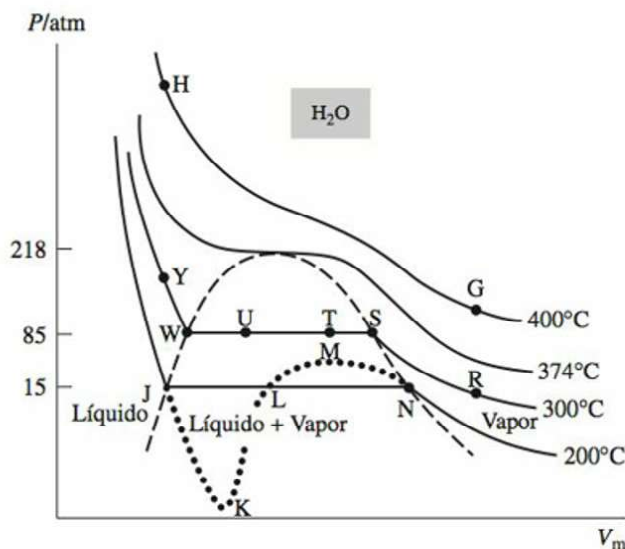
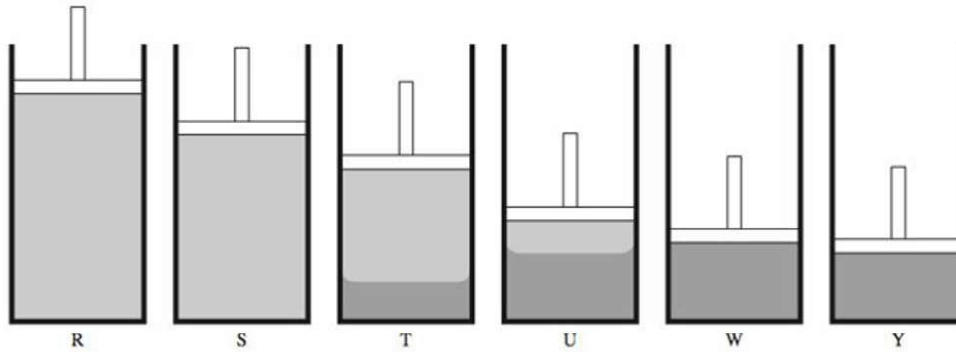



Figura 8.4

Condensação de um gás. O sistema está envolvido por um banho a T constante (não mostrado).

A pressão, a temperatura e o volume molar no ponto crítico são a **pressão crítica** P_c, a **temperatura crítica** T_c e o **volume (molar) crítico** $V_{m,c}$. A Tabela 8.1 lista alguns dados.

Para a maioria das substâncias, T_c é aproximadamente 1,6 vez a temperatura absoluta $T_{p.eb.n}$ do ponto de ebulição normal: $T_c \approx 1,6T_{p.eb.n}$. Além disso, $V_{m,c}$ geralmente é cerca de 2,7 vezes o volume molar no ponto de ebulição normal $V_{m,p.eb.n}$. Normalmente, o valor de P_c varia de 10 a 100 atm. Acima de T_c, a energia cinética molecular (cujo valor médio é $\frac{3}{2}kT$ por molécula) é grande o suficiente para vencer as forças de atração intermolecular, e nenhuma pressão aplicada ao gás provoca a sua liquefação. Na $T_{p.eb.n}$, a fração de moléculas que têm energia cinética suficiente para escapar às atrações intermoleculares é grande o bastante para tornar a pressão de vapor igual a 1 atm. Tanto T_c quanto $T_{p.eb.n}$ são determinadas por forças intermoleculares; logo, T_c e $T_{p.eb.n}$ estão correlacionadas.

Em geral, pensa-se em converter um gás em um líquido por um processo que envolve uma variação brusca da massa específica entre gás e líquido, de modo a passarmos por uma região bifásica no processo de liquefação. Por exemplo, para a isoterma RSTUWY da Fig. 8.3, duas fases estão presentes para os pontos entre S e W: uma fase gasosa de volume molar V_{mS} e uma fase líquida de volume molar V_{mW}. (Como T e P são constantes ao longo de SW, os volumes molares gasoso e líquido permanecem, cada um deles, constantes ao longo de SW. Os números de mols de gás e de líquido variam para ir de S até W; então, os volumes reais de gás e líquido variam ao longo de SW.) Uma vez que $V_{mS} > V_{mW}$, a massa específica do gás é menor que a massa específica do líquido. No entanto, conforme observamos na Seção 7.2, pode-se transformar um gás em um líquido por um processo no qual há sempre a presença de apenas uma única fase, cuja massa específica não apresenta quaisquer variações descontínuas. Por exemplo, na Fig. 8.3, poderíamos ir verticalmente de R até G, então, isotermicamente até H, e, finalmente, verticalmente até Y. Terminamos com um líquido em Y, mas durante o processo RGHY, as propriedades do sistema variam continuamente, não havendo um ponto no qual pudéssemos dizer que o sistema muda de gás para líquido.

Desse modo, há uma continuidade entre os estados gasoso e líquido. Em reconhecimento dessa continuidade, o termo **fluido** é usado para significar um líquido ou um gás. O que é comumente chamado de líquido pode ser visto como um gás muito denso. Somente quando ambas as fases estão presentes no sistema é que existe uma clara distinção entre estados líquido e gasoso. No entanto, para um sistema fluido monofásico é comum definir como **líquido**

TABELA 8.1

Constantes críticas

Espécies	T_c/K	P_c/atm	$V_{m,c}$/(cm^3/mol)	Espécies	T_c/K	P_c/atm	$V_{m,c}$/(cm^3/mol)
Ne	44,4	27,2	41,7	CO_2	304,2	72,88	94,0
Ar	150,9	48,3	74,6	HCl	324,6	82,0	81,0
N_2	126,2	33,5	89,5	CH_3OH	512,5	80,8	117,0
H_2O	647,1	217,8	56,0	n-C_8H_{18}	568,8	24,5	492,0
D_2O	643,9	213,9	56,2	C_3H_8	369,8	41,9	203,0
H_2S	373,2	88,2	98,5	I_2	819,0	115,0	155,0
				Ag	7480,0	5000,0	58,0

um fluido cuja temperatura está abaixo da temperatura crítica T_c e cujo volume molar é menor que $V_{m,c}$ (de forma que sua massa específica seja maior que a massa específica crítica). Se essas duas condições não são atendidas, o fluido recebe o nome de **gás**. Algumas pessoas fazem uma distinção adicional entre *gás* e *vapor*, mas vamos empregar essas palavras sem distinção.

Um **fluido supercrítico** é aquele cuja temperatura T e pressão P satisfazem a $T > T_c$ e $P > P_c$. Para o CO_2, a região supercrítica na Fig. 7.3 é aquela porção da região abaixo da curva de equilíbrio sólido-líquido, onde tanto $t > t_c = 31°C$ quanto $P > P_c = 73$ atm. A massa específica de um fluido supercrítico é mais próxima da de um líquido que a da de um gás, mas é significativamente menor que a de um líquido em condições normais. Por exemplo, a Tabela 8.1 dá a massa específica da H_2O no ponto crítico como 0,32 g/cm³, em comparação com 1,00 g/cm³ a T e P ambientes. (Lembre-se de que $V_{m,c} \approx 2{,}7 V_{m,p.eb.n.}$) Em líquidos normais à temperatura ambiente, existe pouco espaço entre as moléculas, então a difusão de moléculas de soluto através do líquido é lenta. Nos líquidos supercríticos, que têm muito espaço entre as moléculas, a difusão dos solutos é muito mais rápida que em líquidos comuns, e a viscosidade é muito menor que em líquidos comuns. Além disso, as propriedades dos fluidos supercríticos na região próxima do ponto crítico podem variar muito rapidamente com P e T; então, essas propriedades podem ser "ajustadas" para os valores desejados variando-se P e T.

O CO_2 supercrítico é usado comercialmente na forma de um solvente para café descafeinado e para extrair fragrâncias de matérias-primas para uso em perfumes. A água supercrítica e aquela próxima do ponto crítico são bons solventes para compostos orgânicos e estão sendo objeto de estudos como solventes ecoamigáveis para reações orgânicas (*Chem. Eng. News*, 3 de janeiro de 2000, p. 26).

8.4 DADOS CRÍTICOS E EQUAÇÕES DE ESTADO

Dados de ponto crítico podem ser empregados para determinar valores de parâmetros em equações de estado como a equação de van der Waals. Ao longo de uma curva bifásica horizontal, tal como WS na Fig. 8.3, a isoterma tem coeficiente angular zero; $(\partial P/\partial V_m)_T = 0$ ao longo de WS. O ponto crítico é o ponto limitante de uma série de tais curvas bifásicas horizontais. Portanto, $(\partial P/\partial V_m)_T = 0$ mantém-se válido no ponto crítico. A Fig. 8.3 mostra que ao longo da isoterma crítica (374°C), o coeficiente angular $(\partial P/\partial V_m)_T$ é zero no ponto crítico, sendo negativo em ambos os lados da mesma. Então, a função $(\partial P/\partial V_m)_T$ é um máximo no ponto crítico. Quando uma função de V_m é um máximo em um ponto, sua derivada com respeito a V_m é zero naquele ponto. Portanto, $(\partial/\partial V_m)_T(\partial P/\partial V_m)_T \equiv (\partial^2 P/\partial V_m^2)_T = 0$ no ponto crítico. Dessa forma,

$$(\partial P/\partial V_m)_T = 0 \quad \text{e} \quad (\partial^2 P/\partial V_m^2)_T = 0 \qquad \text{no ponto crítico} \tag{8.12}$$

Essas condições nos possibilitam determinar parâmetros em equações de estado.

Por exemplo, derivando a equação de van der Waals (8.2), obtemos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4}$$

A aplicação das condições (8.12), então, dá

$$\frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^2} = \frac{2a}{V_{m,c}^3} \quad \text{e} \quad \frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^3} = \frac{3a}{V_{m,c}^4} \tag{8.13}$$

Além disso, a equação de van der Waals por si só propicia, no ponto crítico

$$P_c = \frac{RT_c}{V_{m,c} - b} - \frac{a}{V_{m,c}^2} \tag{8.14}$$

A divisão da primeira equação em (8.13) pela segunda dá $V_{m,c} - b = 2V_{m,c}/3$, ou

$$V_{m,c} = 3b \tag{8.15}$$

O emprego de $V_{m,c} = 3b$ na primeira equação em (8.13) permite escrever que $RT_c/4b^2 = 2a/27b^3$, ou

$$T_c = 8a/27Rb \tag{8.16}$$

A substituição de (8.15) e (8.16) em (8.14) dá $P_c = (8a/27b)/2b - a/9b^2$, ou

$$P_c = a/27b^2 \tag{8.17}$$

Dessa forma, temos *três* equações [(8.15) a (8.17)] que relacionam as três constantes críticas P_c, $V_{m,c}$, T_c aos *dois* parâmetros a serem determinados, a e b. Se a equação de van der Waals fosse exatamente obedecida na região crítica, não importaria quais duas das três equações fossem utilizadas para se determinarem a e b. No entanto, não é esse o caso, e os valores de a e b obtidos dependem de quais duas das três constantes críticas são aplicadas. É comum escolher P_c e T_c, que são conhecidas com mais exatidão que $V_{m,c}$. Resolvendo (8.16) e (8.17) para a e b, obtemos

$$b = RT_c/8P_c, \qquad a = 27R^2T_c^2/64P_c \qquad \text{gás de vdW} \tag{8.18}$$

Alguns valores para a e b de van der Waals calculados a partir da Eq. (8.18) e utilizando dados de P_c e T_c da Tabela 8.1 são:

Gás	Ne	N_2	H_2O	HCl	CH_3OH	n-C_8H_{18}
$10^{-6}a/(\text{cm}^6\ \text{atm mol}^{-2})$	0,21	1,35	5,46	3,65	9,23	37,5
$b/(\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1})$	16,7	38,6	30,5	40,6	65,1	23,8

De (8.15), $V_{m,c} = 3b$. Também, $V_{m,c} \approx 2{,}7V_{m,p.eb.n}$ (Seção 8.3), onde $V_{m,p.eb.n}$ é o volume molar do líquido em seu ponto de ebulição normal. Portanto, b é aproximadamente o mesmo que $V_{m,p.eb.n}$ (conforme observado na Seção 8.2). $V_{m,p.eb.n}$ é um pouco maior que o volume das próprias moléculas. Observe nos valores tabelados para b que quanto maior a molécula, maior o valor de b. Lembre-se de que o a de van der Waals está relacionado com as atrações intermoleculares. Quanto maior a atração intermolecular, maior o valor de a.

A combinação de (8.15) com (8.17) mostra que a equação de van der Waals prevê para o fator de compressibilidade no ponto crítico

$$Z_c \equiv P_cV_{m,c}/RT_c = \tfrac{3}{8} = 0{,}375 \tag{8.19}$$

Isso pode ser comparado com a previsão dos gases ideais $P_cV_{m,c}/RT_c = 1$. Dos valores de Z_c conhecidos, 80% ficam entre 0,25 e 0,30, significativamente menores que o previsto pela equação de van der Waals. O menor valor conhecido de Z_c é 0,12 para o HF; o maior é 0,46 para o CH_3NHNH_2.

Para a equação de Redlich-Kwong, um tratamento semelhante dá (a álgebra é complicada, por isso a dedução é omitida)

$$a = R^2T_c^{5/2}/9(2^{1/3} - 1)P_c = 0{,}42748R^2T_c^{5/2}/P_c \tag{8.20}$$

$$b = (2^{1/3} - 1)RT_c/3P_c = 0{,}08664RT_c/P_c \tag{8.21}$$

$$P_cV_{m,c}/RT_c = \tfrac{1}{3} = 0{,}333 \tag{8.22}$$

Para empregar uma equação de estado de dois parâmetros, precisamos saber a pressão e temperatura críticas da substância, para avaliar os parâmetros. Se P_c e T_c são desconhecidas, elas podem ser estimadas com pequena porcentagem de erro por métodos de contribuição de grupo (Seção 5.10); veja *Poling, Prausnitz e O'Connell*, Seção 2.2.

Como existe uma continuidade entre os estados líquido e gasoso, deverá ser possível desenvolver uma equação de estado que se aplique a líquidos, bem como aos gases. A equação de van der Waals falha em reproduzir as isotermas na região líquida da Fig. 8.3. A equação de Redlich-Kwong realmente funciona bem na região líquida para alguns líquidos. É claro que essa equação não reproduz a porção horizontal das isotermas na região bifásica da Fig. 8.3. O coeficiente angular $(\partial P/\partial V_m)_T$ é descontínuo nos pontos S e W na figura. Uma expressão algébrica simples como a equação de Redlich-Kwong não terá tais descontinuidades em

$(\partial P/\partial V_m)_T$. O que acontece é que a isoterma de Redlich-Kwong oscila na região bifásica (Fig. 8.3). As equações de estado de *Peng-Robinson* e de *Soave-Redlich-Kwong* (Probls. 8.15 e 8.16) são melhorias da equação de Redlich-Kwong e funcionam bem para líquidos, assim como para gases.

Centenas de equações de estado têm sido propostas recentemente, principalmente por engenheiros químicos. Muitas delas são modificações da equação de Redlich-Kwong. Uma equação que é superior para prever o comportamento *P-V-T* dos gases pode ser inferior para prever o comportamento do equilíbrio líquido-vapor; assim, fica difícil identificar uma equação de estado como a melhor em tudo. Para revisões de equações de estado e regras de mistura, veja J. O. Valderrama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1603 (2003); Y. S. Wei e R. J. Sadus, *AIChE J.*, **46**, 169 (2000); J. V. Sengers *et al.* (eds.), *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, Elsevier, 2000.

As equações de van der Waals e de Redlich-Kwong são **equações de estado cúbicas**, ou seja, quando as frações são eliminadas, V_m está presente em termos proporcionais somente a V_m^3, V_m^2 e V_m. Uma equação algébrica cúbica sempre tem três raízes. Portanto, quando uma equação de estado cúbica é resolvida para V_m, a T e P fixos, três valores de V_m satisfarão à equação. A uma temperatura acima da temperatura crítica T_c, duas das raízes serão números complexos e uma será um número real; então, existe um único V_m real que satisfaz à equação de estado. A T_c, a equação de estado tem três raízes reais iguais. Abaixo de T_c, serão três raízes desiguais. Uma isoterma de uma equação de estado cúbica na região bifásica abaixo de T_c se assemelhará à linha pontilhada na Fig. 8.3, com três valores de V_m que satisfazem à equação de estado à pressão de condensação fixa, a saber, os valores de V_m nos pontos J, L, e N. Os valores de V_m em J e N correspondem ao V_m do líquido e ao V_m do gás, respectivamente, que estão em equilíbrio um com o outro. O valor de V_m em L não tem qualquer significado físico.

A parcela da isoterma pontilhada da equação de estado de J até o mínimo em K corresponde ao líquido que está a 200ºC, mas está a uma pressão menor que a pressão de vapor de 15 atm a 200ºC. Tal ponto encontra-se abaixo da curva de equilíbrio líquido-vapor na Fig. 7.1 e, dessa forma, o líquido está em um estado superaquecido metaestável (Seção 7.4) nos pontos entre J e K. Da mesma maneira, a parcela NM da isoterma pontilhada corresponde ao vapor super-resfriado. A parcela KLM da isoterma tem $(\partial P/\partial V_m)_T > 0$. Conforme observado após a Eq. (1.44), $(\partial V_m/\partial P)_T = 1/(\partial P/\partial V_m)_T$ deve ser negativo; assim, a porção KLM não tem qualquer significado físico.

Em certas temperaturas, parte da isoterma JK de Redlich-Kwong ou de van der Waals vai abaixo de $P = 0$, indicando pressões negativas para o líquido superaquecido. Isso não é nada para se alarmar. De fato, os líquidos conseguem existir em um estado metaestável sob tensão, o que corresponde a uma pressão negativa. Para a água, tem-se observado pressões negativas de centenas de atmosferas. A seiva das plantas está a uma pressão negativa (P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids*, Princeton, 1966, Seção 1.2.3). De acordo com a *teoria de coesão-tensão* da seiva que sobe pelas plantas, a água nas plantas é puxada para cima pelas pressões negativas criadas pela evaporação da água das folhas; o termo *coesão* refere-se a ligações de hidrogênio intermoleculares que mantêm as moléculas de água juntas no líquido, levando a grandes tensões. Medições diretas de pressões negativas nas plantas apoiam a teoria de coesão-tensão [M. T. Tyree, *Nature*, **423**, 923 (2003)].

8.5 CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

A qualquer temperatura T dada, uma equação de estado pode ser usada para prever a pressão de vapor P, os volumes molares V_m^l e V_m^v do líquido e vapor em equilíbrio, e a entalpia de vaporização de uma substância.

Para a isoterma de 200ºC na Fig. 8.3, os pontos J e N correspondem a líquido e vapor em equilíbrio. A condição de equilíbrio de fases é a igualdade de potenciais químicos da substância nas duas fases: $\mu_J^l = \mu_N^v$ ou $G_{m,J}^l = G_{m,N}^v$, uma vez que $\mu = G_m$ para uma substância pura. Removendo os subscritos J e N, temos $G_m^l = G_m^v$ ou em termos da função A de Helmholtz:

$$A_m^l + PV_m^l = A_m^v + PV_m^v$$

$$P(V_m^v - V_m^l) = -(A_m^v - A_m^l) \tag{8.23}$$

A equação de Gibbs $dA_m = -S_m\,dT - P\,dV_m$, a T constante, dá $dA_m = -P\,dV_m$ e a integração do ponto J a N ao longo do caminho JKLMN dá

$$A_m^v - A_m^l = -\int_{V_m^l}^{V_m^v} P_{eos}\,dV_m \qquad T \text{ constante}$$

onde eos indica que a integral é avaliada ao longo da isoterma JKLMN da equação de estado. A Eq. (8.23) fica assim

$$P(V_m^v - V_m^l) = \int_{V_m^l}^{V_m^v} P_{eos}\,dV_m \qquad T \text{ constante} \tag{8.24}$$

O lado esquerdo de (8.24) é a área de um retângulo, cuja aresta superior é a curva horizontal JLN de comprimento $(V_m^v - V_m^l)$ na Fig. 8.3 e cuja aresta inferior se encontra no eixo $P = 0$ (horizontal). O lado direito de (8.24) é a área sob a curva pontilhada JKLMN. Essa área será igual à área retangular somente se as áreas das regiões marcadas I e II na Fig. 8.5 forem iguais (***regra das áreas iguais de Maxwell***).

Figura 8.5

JKLMN é uma isoterma de uma equação de estado cúbica, na região líquido-vapor, de um gráfico de P em função de V_m (Fig. 8.3). As áreas I e II devem ser iguais.

Para a equação de Redlich-Kwong (8.3), a Eq. (8.24) fica assim

$$P(V_m^v - V_m^l) = \int_{V_m^l}^{V_m^v} \left[\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{1/2}}\right] dV_m \qquad T \text{ constante}$$

$$P = \frac{1}{V_m^v - V_m^l}\left[RT \ln \frac{V_m^v - b}{V_m^l - b} - \frac{a}{bT^{1/2}} \ln \frac{V_m^v(V_m^l + b)}{(V_m^v + b)V_m^l}\right] \tag{8.25}$$

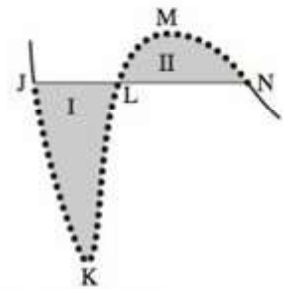
onde foi usada a identidade $\int [v(v+b)]^{-1}\,dv = b^{-1} \ln [v/(v+b)]$. Além de satisfazer à (8.25), a equação de Redlich-Kwong (8.3) deve ser satisfeita no ponto J para o líquido e no ponto N para o vapor, dando as equações

$$P = \frac{RT}{V_m^l - b} - \frac{a}{V_m^l(V_m^l + b)T^{1/2}} \quad \text{e} \quad P = \frac{RT}{V_m^v - b} - \frac{a}{V_m^v(V_m^v + b)T^{1/2}} \tag{8.26}$$

Temos que resolver as três equações simultâneas (8.25) e (8.26) para as três incógnitas: a pressão de vapor P e os volumes molares do líquido e do vapor V_m^l e V_m^v. O Exemplo 8.1 mostra como isso é feito usando a planilha do Excel.

EXEMPLO 8.1 Previsão da pressão de vapor a partir de uma equação de estado

Empregue a equação de Redlich-Kwong para estimar a pressão de vapor e os volumes molares do líquido e do vapor saturados do C_3H_8 a 25°C.

As Eqs. (8.20) e (8.21) e as constantes críticas na Tabela 8.1 dão as constantes de Redlich-Kwong para o propano como $a = 1{,}80_7 \times 10^8$ cm^6 atm K$^{1/2}$ mol^{-2} e $b = 62{,}7$ cm^3/mol. Para obter estimativas iniciais das incógnitas (que são necessárias para usar a função Solver do Excel), representamos graficamente a isoterma de Redlich-Kwong a 25°C para o propano. Os valores de a, b, R e T são digitados na planilha eletrônica (Fig. 8.6) usando um conjunto consistente de unidades (nesse caso, atm, cm^3, mol e K). Os volumes são digitados na coluna A e a fórmula de Redlich-Kwong (8.3) para a pressão é digitada na célula B9 e copiada para as células abaixo de B9. A pressão de Redlich-Kwong em (8.3) torna-se infinita a $V_m = b$ e o volume do líquido deve ser algo maior que o valor de b de 62,7 cm^3/mol. Se começarmos na coluna de V_m com 65 cm^3/mol em A9, obteremos uma pressão de 9377 atm em B9. As constantes críticas do propano na Tabela 8.1 mostram que 25°C está abaixo de T_c e que a pressão de vapor a 25°C deve estar abaixo de $P_c = 42$ atm. Portanto, aumentamos V_m em A9 até ser encontrada uma pressão mais razoável. A 95 cm^3/mol, obtemos uma pressão de 59 atm, que é um ponto de partida razoável. Quando o gráfico é feito, observa-se que à medida que V_m é aumentado acima de 95 cm^3/mol, P inicialmente varia rapidamente e, então, mais

lentamente. Assim, para obter um bom gráfico, inicialmente usamos um intervalo ΔV_m menor. A célula A10 contém a fórmula `=A9+5`, que é copiada para A11 até A18. A19 contém a fórmula `=A18+15`, que é copiada para as células abaixo. Para um V_m maior, o intervalo pode ser aumentado ainda mais.

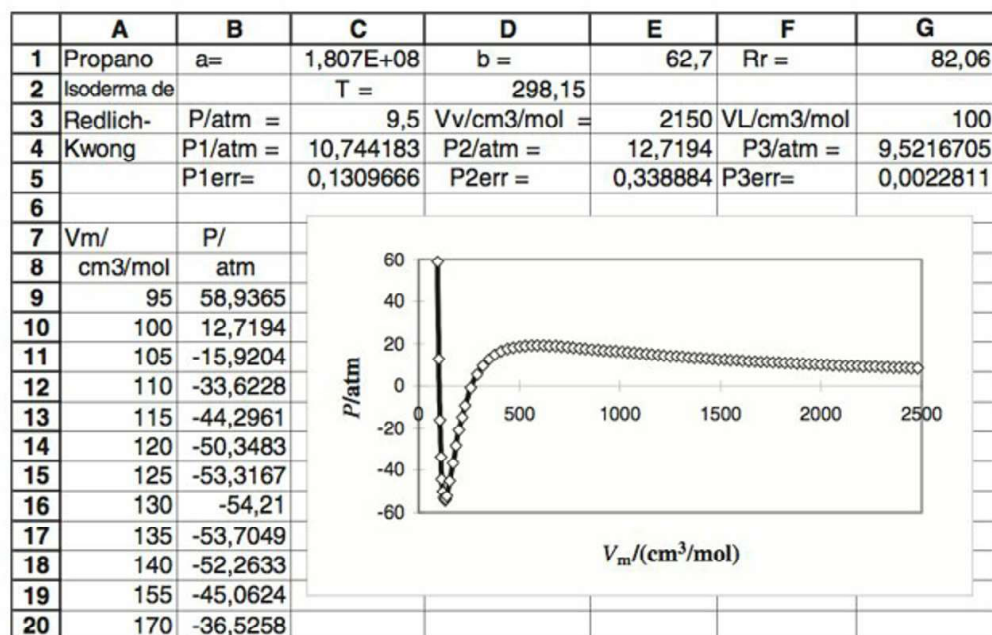
A tabela e o gráfico para a isoterma mostram uma pressão máxima local (correspondente ao ponto M na Fig. 8.5) de 19 atm e uma pressão mínima de –55 atm. A pressão de vapor deve estar acima de zero, e a Fig. 8.5 mostra que deve estar abaixo do máximo de 19 atm em M. Arbitrariamente, vamos tirar a média desses limites e tomar uma estimativa inicial da pressão de vapor como 9,5 atm. (Também se poderia tentar e traçar a curva horizontal JN para satisfazer à regra das áreas iguais, mas isso não é fácil de fazer.) Para obter as estimativas iniciais dos volumes molares do líquido e do vapor, necessitamos dos volumes mínimo e máximo da isoterma que correspondem a $P = 9{,}5$ atm (pontos J e N). A tabela da planilha eletrônica mostra que, a 100 cm³/mol, P é 12,7 atm, que é bastante próxima de 9,5 atm; então, tomamos 100 cm³/mol como a estimativa inicial para V_m^l. A tabela ainda mostra que, a 2150 cm³/mol, P está próximo de 9,5 atm, que dá a estimativa inicial para V_m^v. [Naturalmente, o valor de 320 cm³/mol, onde $P = 9{,}5$ atm, é ignorado (ponto L).]

Essas estimativas iniciais para as três incógnitas são digitadas nas células C3, E3 e G3 (Fig. 8.6). O lado direito da Eq. (8.25) é digitado como uma fórmula em C4, e os lados direitos das equações em (8.26) são digitados como fórmulas em E4 e G4. Por exemplo, G4 contém a fórmula `=G1*D2/(E3-E1)-C1/(E3*(E3+E1)*D2^0.5)`. As fórmulas `=(C4-C3)/C3, =(E4-C3)/C3, =(G4-C3)/C3` para os erros relativos são digitadas em C5, E5, e G5. A função Solver é configurada para tornar C5 igual a zero variando C3, E3 e G3, sujeito às restrições que E5 e G5 sejam iguais a zero, que C3 seja positiva e menor que 19 atm, que G3 seja maior que 95 e menor que 105 (o valor na tabela onde a pressão primeiro se torna negativa), e que E3 seja maior que 600 (o volume no ponto máximo M).

Com essas configurações, a função Solver rapidamente converge para a solução $P = 10{,}85$ atm, $V_m^l = 100{,}3$ cm³/mol, $V_m^v = 1823$ cm³/mol. Os valores experimentais são 9,39 atm, 89,5 cm³/mol e 2136 cm³/mol. Os resultados de Redlich-Kwong não são nem muito ruins nem muito bons. Se é utilizada a equação de van der Waals, os resultados (16,6 atm, 141,6 cm³/mol e 1093 cm³/mol) são muito ruins (Probl. 8.14). Se é empregada a equação de Peng-Robinson, os resultados (9,39 atm, 86,1 cm³/mol e 2140 cm³/mol) são muito bons (Probl. 8.16). As equações de Peng-Robinson e de

	A	B	C	D	E	F	G
1	Propano	a=	1,807E+08	b =	62,7	Rr =	82,06
2	Isoderma de		T =	298,15			
3	Redlich-	P/atm =	9,5	Vv/cm3/mol =	2150	VL/cm3/mol	100
4	Kwong	P1/atm =	10,744183	P2/atm =	12,7194	P3/atm =	9,5216705
5		P1err=	0,1309666	P2err =	0,338884	P3err=	0,0022811
6							
7	Vm/	P/					
8	cm3/mol	atm					
9	95	58,9365					
10	100	12,7194					
11	105	-15,9204					
12	110	-33,6228					
13	115	-44,2961					
14	120	-50,3483					
15	125	-53,3167					
16	130	-54,21					
17	135	-53,7049					
18	140	-52,2633					
19	155	-45,0624					
20	170	-36,5258					

Figura 8.6

Planilha eletrônica para determinar a pressão de vapor a partir de uma equação de estado.

Soave-Redlich-Kwong (Probl. 8.15) são amplamente usadas para prever propriedades de equilíbrio líquido-vapor das misturas.

Exercício

Monte a planilha eletrônica e constate os resultados no presente exemplo. Em seguida, repita o cálculo começando com uma estimativa inicial de 16 atm para a pressão de vapor e estimativas correspondentes para os volumes molares e veja se a função Solver encontra a resposta. Então, repita com uma estimativa inicial de 4 atm e volumes correspondentes. A seguir, repita o cálculo para o propano a 0ºC. Os valores experimentais são 4,68 atm, 83,4 cm³/mol e 4257 cm³/mol. (*Resposta*: 5,65 atm, 91,3 cm³/mol e 3492 cm³/mol.)

O procedimento para determinar $\Delta_{vap}H$ a partir de uma equação de estado encontra-se esboçado no Probl. 8.17. A equação de Redlich-Kwong prevê 13,4 kJ/mol para o propano a 25ºC em comparação com o valor experimental de 14,8 kJ/mol.

O mínimo de uma isoterma de Redlich-Kwong pode ser utilizado para prever a tensão máxima a que um líquido pode ser submetido (Probl. 8.18).

Figura 8.7

Capacidade calorífica específica da água líquida e vapor d'água saturados em função de T. A escala vertical é logarítmica. À medida que se aproxima da temperatura crítica de 647 K, esses calores específicos tendem a infinito.

8.6 O ESTADO CRÍTICO

Diz-se que um fluido em seu ponto crítico está no **estado crítico**. Conforme observado no início da Seção 8.4, $(\partial P/\partial V_m)_T = 0$ no ponto crítico, e $(\partial P/\partial V_m)_T$ é negativo em qualquer um dos lados do ponto crítico. Assim, $(\partial V_m/\partial P)_T = -\infty$ no ponto crítico [Eq. (1.32)]. A compressibilidade isotérmica é $\kappa \equiv -(\partial V_m/\partial P)_T/V_m$; assim, $\kappa = \infty$ no ponto crítico. Temos $(\partial P/\partial T)_{V_m} = \alpha/\kappa$ [Eq. (1.45)]. O experimento mostra que $(\partial P/\partial T)_{V_m}$ é finito e positivo no ponto crítico. Portanto, $\alpha = \infty$ no ponto crítico. Temos $C_{P,m} = C_{V,m} + TV_m\alpha^2/\kappa = C_{V,m} + TV_m\alpha(\partial P/\partial T)_{V_m}$ [Eq. (4.53)]. Como $\alpha = \infty$ no ponto crítico, segue que $C_{P,m} = \infty$ no ponto crítico. A Fig. 8.7 é uma representação gráfica de c_P para água líquida saturada e para vapor d'água saturado em função de T. (Lembre-se da Fig. 7.2, que representa graficamente ρ de cada uma das fases saturadas.) Assim que se aproxima do ponto crítico (374ºC, 218 atm), o $C_{P,m}$ de cada fase tende a infinito. Para pontos próximos do ponto crítico, o $C_{P,m}$ é bastante grande. Isso explica os grandes máximos no c_P da $H_2O(g)$ na isoterma de 400ºC e na isóbara de 300 bar na Fig. 2.5.

A Fig. 8.8 representa graficamente o volume específico v em função de P para a H_2O nas isotermas da região de T_c. (Essas curvas são semelhantes às da Fig. 8.3, exceto que os eixos são trocados e as isotermas na Fig. 8.8 são desenhadas com exatidão.) Em uma isoterma abaixo de $T_c = 374$ºC, vemos condensação e uma variação repentina de v a uma pressão fixa. Na isoterma de 380ºC, acima de T_c, ainda que não exista uma variação repentina de v, realmente vemos uma variação bem rápida de v em uma pequena faixa de P. Para a isoterma de 380ºC, essa é a parte da curva que vai de a até b.

Figura 8.8

Isotermas da H_2O, graficamente representadas com exatidão, na região crítica.

A linha contínua na Fig. 8.9 mostra a curva de equilíbrio líquido-vapor para a H_2O, que termina no ponto crítico, o ponto C. A linha não vertical tracejada na Fig. 8.9 é uma isócora (curva de V_m constante e massa específica constante) correspondente ao volume molar crítico $V_{m,c}$. A linha vertical tracejada na Fig. 8.9 corresponde à isoterma de 380ºC na Fig. 8.8. Os pontos a e b correspondem aos pontos a e b na Fig. 8.8. Sendo assim, quando a isócora correspondente a $V_{m,c}$ é aproximada e cruza próximo do ponto crítico, o fluido apresenta uma mudança bastante rápida dos valores da massa específica e da compressibilidade semelhantes aos do gás para valores semelhantes aos do líquido. Além disso, pode-se ver mudanças rápidas parecidas da entropia e da energia interna de valores que são semelhantes aos do gás para valores que são semelhantes aos do líquido, conforme mostrado pelas isotermas de 380ºC e isóbaras de 400 bar nas Figs. 4.4 e 4.5. À medida que a temperatura aumenta bem acima de T_c, essas regiões que apresentam variações dos valores das propriedades semelhantes aos do gás para valores semelhantes aos do líquido desaparecem.

Figura 8.9

A curva contínua é a curva de equilíbrio líquido-vapor de P em função de T para a H_2O, que termina no ponto crítico C, a 374°C. A curva tracejada de 374 a 400°C é uma isócora, com volume molar igual ao volume molar crítico.

8.7 A LEI DOS ESTADOS CORRESPONDENTES

A **pressão reduzida** (adimensional) P_r, a **temperatura reduzida** T_r e o **volume reduzido** V_r de um gás no estado (P, V_m, T) são definidos como

$$P_r \equiv P/P_c, \qquad V_r \equiv V_m/V_{m,c}, \qquad T_r \equiv T/T_c \tag{8.27}$$

onde P_c, $V_{m,c}$ e T_c são as constantes críticas do gás. Van der Waals destacou que, se variáveis reduzidas são usadas para expressar os estados dos gases, então, em uma aproximação bastante boa, todos os gases mostram o mesmo comportamento P-V_m-T. Em outras palavras, se dois gases diferentes estão individualmente à mesma P_r e T_r, eles têm quase os mesmos valores de V_r. Essa observação é chamada de **lei dos estados correspondentes**. Matematicamente,

$$V_r = f(P_r, T_r) \tag{8.28}$$

onde aproximadamente a mesma função f se aplica a qualquer gás.

Uma equação de estado de dois parâmetros como a de van der Waals ou a de Redlich-Kwong pode ser expressa como uma equação na forma (8.28) com as constantes a e b eliminadas. Por exemplo, para a equação de van der Waals (8.2), o uso de (8.18) para eliminar a e b e (8.19) para eliminar R dá (Probl. 8.19)

$$(P_r + 3/V_r^2)(V_r - \tfrac{1}{3}) = \tfrac{8}{3}T_r \tag{8.29}$$

Se multiplicarmos a lei dos estados correspondentes (8.28) por P_r/T_r, obtemos $P_rV_r/T_r = P_rf(P_r, T_r)/T_r$. O lado direito dessa equação é uma função de P_r e T_r, a que chamaremos de $g(P_r, T_r)$. Assim,

$$P_rV_r/T_r = g(P_r, T_r) \tag{8.30}$$

onde a função g é aproximadamente a mesma para todos os gases.

Como qualquer gás obedece a $PV_m = RT$ quando a massa específica tende a zero, então, para qualquer gás, o $\lim_{V\to\infty} (PV_m/RT) = 1$. Se essa equação é multiplicada por $RT_c/P_cV_{m,c}$ e são utilizadas (8.27) e (8.30), obtemos $\lim (P_rV_r/T_r) = RT_c/P_cV_{m,c}$ e $\lim g = 1/Z_c$. Como g é a mesma função para todo gás, seu valor limite, à medida que V tende a infinito, deve ser a mesma constante para todos os gases. Chamando essa constante de K, temos a previsão de que $Z_c = 1/K$ para todos os gases. A lei dos estados correspondentes prediz que o fator de compressibilidade crítico é o mesmo para todos os gases. Entretanto, na verdade, Z_c varia de 0,12 a 0,46 (Seção 8.4), de modo que essa predição é falsa.

A multiplicação de (8.30) por $P_cV_{m,c}/RT$ dá $PV_m/RT = Z_cg(P_r, T_r) \equiv G(P_r, T_r)$ ou

$$Z = G(P_r, T_r) \tag{8.31}$$

Como a lei dos estados correspondentes prediz Z_c como sendo a mesma constante para todos os gases e g como sendo a mesma função para todos os gases, a função G, definida como Z_cg, é a mesma para todos os gases. Sendo assim, a lei dos estados correspondentes prediz que o fator de compressibilidade Z é uma função universal de P_r e T_r. Para aplicar (8.31), frequentemente é usada uma abordagem gráfica. Tomam-se dados para uma amostra representativa dos gases e calculam-se valores médios de Z a vários valores de P_r e T_r. Esses valores médios são, então, representados graficamente, com os resultados apresentados na Fig. 8.10. Tais gráficos (veja *Poling, Prausnitz e O'Connell*, cap. 3) podem predizer dados P-V-T para gases com um erro percentual bem pequeno, exceto para compostos com momentos de dipolo grandes.

8.8 DIFERENÇAS ENTRE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE GASES REAIS E GASES IDEAIS

As Seções 8.1 e 8.4 consideram a diferença entre o comportamento P-V-T de gases reais e gases ideais. Além do comportamento P-V-T, frequentemente estamos interessados na diferença entre propriedades termodinâmicas dos gases reais e gases ideais, tais como U, H, A, S e G a uma dada T e P. Por exemplo, já que o estado-padrão de um gás a uma T dada é o gás

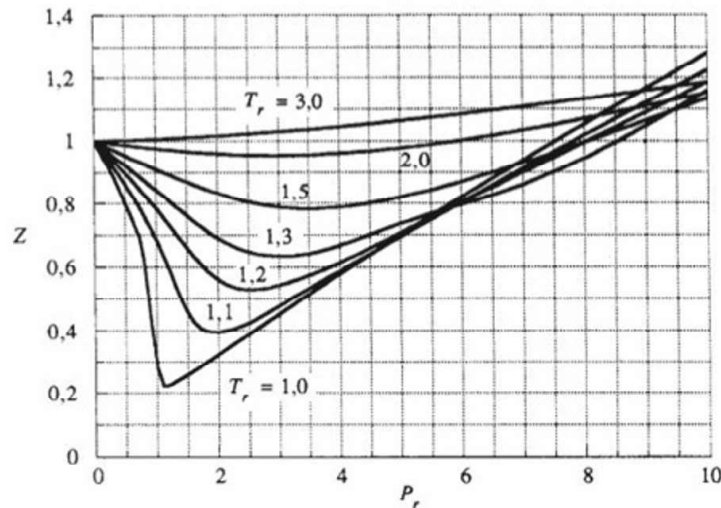



Figura 8.10

Fator de compressibilidade médio como uma função de variáveis reduzidas.

ideal hipotético a T e 1 bar (Seção 5.1), necessita-se dessas diferenças para determinar as propriedades termodinâmicas no estado-padrão de gases a partir de dados experimentais de gases reais. Lembre-se do cálculo de S°_m para o SO_2 na Seção 5.7. Outro uso para tais diferenças é como segue. Existem métodos confiáveis para estimar propriedades termodinâmicas no estado de gás ideal (Seção 5.10). Após usar tal método de estimativa, poderia-se desejar corrigir os resultados para corresponderem ao estado de gás real. Isso é especialmente importante a altas pressões. Os processos industriais muitas vezes envolvem gases a pressões de centenas de atmosferas, de modo que os engenheiros químicos estão imensamente interessados nas diferenças entre as propriedades de gases reais e gases ideais. Para uma descrição completa de tais diferenças (que são chamadas de *funções residuais ou funções de afastamento*), veja *Poling, Prausnitz e O'Connell*, cap. 6.

Seja $H^{id}_m(T, P) - H_m(T, P)$ a diferença entre as entalpias de gases ideais e gases reais a T e P. As propriedades termodinâmicas sem sobrescrito referem-se ao gás real. As Eqs. (5.16) e (5.30) dão $H^{id}_m(T, P) - H_m(T, P) = \int_0^P [T(\partial V_m/\partial T)_P - V_m]dP'$ e $S^{id}_m(T, P) - S_m(T, P) = \int_0^P [(\partial V_m/\partial T)_P - R/P']dP'$, onde as integrais estão a T constante e a variável de integração foi escrita como P' para evitar usar o símbolo P com dois significados. As Figs. 8.11 e 8.12 são a representação gráfica da entalpia e entropia residuais do $CH_4(g)$ em função de T e P.

Se temos uma equação de estado confiável para o gás, podemos empregá-la para determinar $(\partial V_m/\partial T)_P$ e V_m e, dessa forma, avaliar $H^{id}_m - H_m$ e $S^{id}_m - S_m$. A equação de estado do virial na forma (8.5) é especialmente conveniente para essa finalidade, já que ela dá V_m e $(\partial V_m/\partial T)_P$ como funções de P, permitindo que as integrais sejam facilmente calculadas. Para os resultados, veja o Probl. 8.23.

Infelizmente, as equações de Redlich-Kwong e de van der Waals são cúbicas em V_m e não podem ser facilmente utilizadas nessas fórmulas. Para contornar essa dificuldade vamos expandir essas equações de estado na forma de uma equação do virial envolvendo potências de $1/V_m$ [por exemplo, a Eq. (8.9) para a equação de van der Waals] e, então, aplicar (8.6) para colocar a equação na forma da equação do virial (8.5) envolvendo potências de P. Essa abordagem é útil a pressões baixas. Veja os Probls. 8.24 e 8.25. Uma abordagem mais geral é usar T e V como as variáveis, em vez de T e P. Isso permite determinar expressões válidas a todas as pressões a partir da equação de estado. Para detalhes, veja o Probl. 8.26.

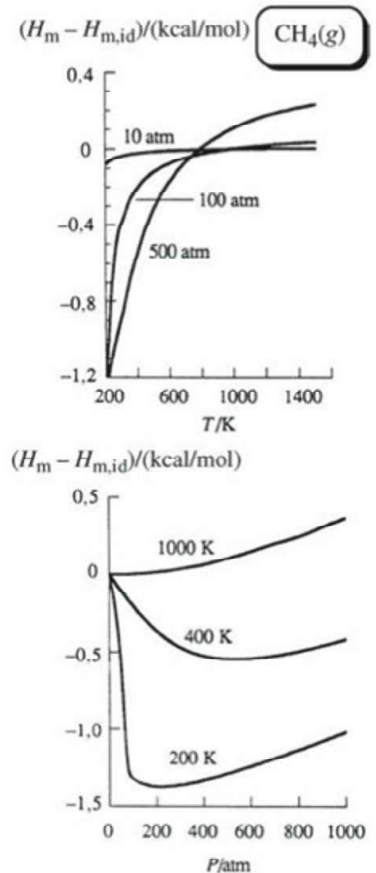



Figura 8.11

Diferença entre a entalpia molar de gás real e de gás ideal do CH_4, graficamente representada em função de T e em função de P.

8.9 SÉRIE DE TAYLOR

Na Seção 8.2, foi usada a expansão da série de Taylor (8.8) de $1/(1 - x)$. Agora vamos discutir a série de Taylor.

Seja $f(x)$ uma função da variável real x, e admita que f e todas as suas derivadas existem no ponto $x = a$ e em alguma vizinhança de a. Pode, então, ser possível expressar $f(x)$ como a seguinte **série de Taylor** em potências de $(x - a)$:

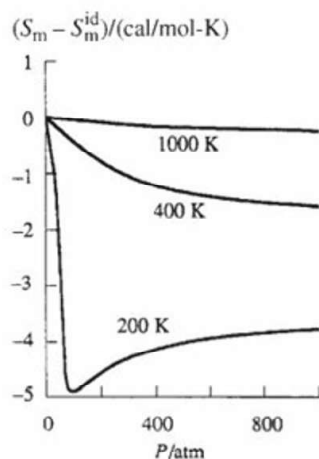
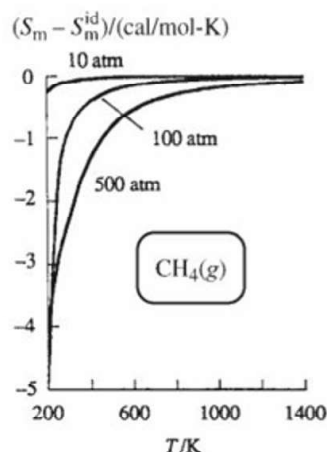



Figura 8.12

Diferença entre a entropia molar de gás real e de gás ideal do CH_4, graficamente representada em função de T e em função de P.

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)(x-a)}{1!} + \frac{f''(a)(x-a)^2}{2!} + \frac{f'''(a)(x-a)^3}{3!} + \cdots$$

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!}(x-a)^n \qquad \textbf{(8.32)*}$$

Em (8.32), $f^{(n)}(a)$ é a enésima derivada $d^nf(x)/dx^n$ avaliada em $x = a$. A derivada de ordem zero de f é definida como o próprio f. A função fatorial é definida por

$$n! \equiv n(n-1)(n-2)\cdots 2\cdot 1 \qquad \text{e} \qquad 0! \equiv 1 \qquad \textbf{(8.33)*}$$

onde n é um inteiro positivo. A dedução de (8.32) é dada na maioria dos textos de cálculo.

Para usar (8.32), temos que saber para qual faixa de valores de x a série infinita representa $f(x)$. A série infinita em (8.32) convergirá para $f(x)$ para todos os valores de x dentro de algum intervalo centrado em $x = a$:

$$a - c < x < a + c \qquad (8.34)$$

onde c é algum número positivo. O valor de c pode muitas vezes ser determinado tomando-se a distância entre o ponto a e a singularidade real de $f(x)$ mais próxima de a. Uma *singularidade* de f é um ponto onde f ou uma de suas derivadas não existe. Por exemplo, a função $1/(1-x)$ expandida em torno de $a = 0$ dá a série de Taylor (8.8). A singularidade real mais próxima de $x = 0$ está em $x = 1$, pois $1/(1-x)$ se torna infinito em $x = 1$. Para essa função, $c = 1$ e a série de Taylor (8.8) converge para $1/(1-x)$ para todos os x no intervalo de $-1 < x < 1$. Em alguns casos, c é menor que a distância até a singularidade real mais próxima. O método geral de determinar c é dado no Probl. 8.33.

EXEMPLO 8.2 Série de Taylor

Determine a série de Taylor para sen x com $a = 0$.

Para determinar $f^{(n)}(a)$ em (8.32), derivamos $f(x)$ n vezes e, então, fixamos $x = a$. Para $f(x) = \text{sen}\, x$ e $a = 0$, obtemos

$$\begin{array}{ll} f(x) = \text{sen}\, x & f(a) = \text{sen}\, 0 = 0 \\ f'(x) = \cos x & f'(a) = \cos 0 = 1 \\ f''(x) = -\text{sen}\, x & f''(a) = -\text{sen}\, 0 = 0 \\ f'''(x) = -\cos x & f'''(a) = -\cos 0 = -1 \\ f^{(iv)}(x) = \text{sen}\, x & f^{(iv)}(a) = \text{sen}\, 0 = 0 \\ \cdots & \cdots \end{array}$$

Os valores de $f^{(n)}(a)$ são o conjunto de números 0, 1, 0, –1 repetido várias e várias vezes. A série de Taylor (8.32) é

$$\text{sen}\, x = 0 + \frac{1(x-0)}{1!} + \frac{0(x-0)^2}{2!} + \frac{(-1)(x-0)^3}{3!} + \frac{0(x-0)^4}{4!} + \cdots$$

$$\text{sen}\, x = x - x^3/3! + x^5/5! - x^7/7! + \cdots \qquad \text{para todo } x \qquad (8.35)$$

A função sen x não tem singularidades para valores reais de x. Uma investigação matemática completa mostra que (8.35) é válida para todos os valores de x.

Exercício

Aplique (8.32) para determinar os quatro primeiros termos não nulos da série de Taylor para cos x com $a = 0$. (*Resposta*: $1 - x^2/2! + x^4/4! - x^6/6! + \cdots$.)

Outro exemplo é ln x. Como ln 0 não existe, não podemos tomar $a = 0$ em (8.32). Uma escolha conveniente é $a = 1$. Obtemos (Probl. 8.29)

$$\ln x = (x-1) - (x-1)^2/2 + (x-1)^3/3 - \cdots \quad \text{para } 0 < x < 2 \tag{8.36}$$

A singularidade mais próxima de $a = 1$ está em $x = 0$ (onde f não existe), e a série (8.36) converge para ln x para $0 < x < 2$. Outras duas séries de Taylor importantes são

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \quad \text{para todo } x \tag{8.37}$$

$$\cos x = 1 - x^2/2! + x^4/4! - x^6/6! + \cdots \quad \text{para todo } x \tag{8.38}$$

As séries de Taylor são úteis em físico-química quando x em (8.32) está próximo de a, de forma que apenas os poucos primeiros termos da série precisam ser incluídos. Por exemplo, a pressões baixas, o V_m de um gás é grande e b/V_m ($= x$) em (8.9) é próximo de zero. Em geral, as séries de Taylor são úteis sob condições limites tais como baixa P em um gás ou baixa concentração em uma solução.

8.10 RESUMO

O fator de compressibilidade de um gás é definido por $Z \equiv PV_m/RT$ e mede o desvio do comportamento P-V-T do gás ideal. Na equação de estado de van der Waals para os gases, $(P + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$, o termo a/V_m^2 representa as atrações intermoleculares e b representa o volume excluído por repulsões intermoleculares. A equação de Redlich-Kwong é uma equação de estado de dois parâmetros exata para gases. Os parâmetros nessas equações de estado são avaliados a partir de dados do ponto crítico. A equação do virial, obtida a partir da mecânica estatística, expressa Z como uma série de potências em $1/V_m$, onde os coeficientes de expansão estão relacionados as forças intermoleculares.

Tipos importantes de cálculos tratados no presente capítulo incluem:

- Uso de equações de estado não ideais, tais como as equações de van der Waals, de Redlich-Kwong e as do virial para calcular P ou V de um gás puro ou uma mistura de gases.
- Cálculo de constantes na equação de van der Waals a partir de dados do ponto crítico.
- Cálculo de diferenças entre propriedades termodinâmicas dos gases reais e gases ideais usando uma equação de estado.
- Uso de uma equação de estado para calcular pressões de vapor e volumes molares de líquidos e vapores saturados.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA E FONTES DE DADOS

Poling, Prausnitz e O'Connell, caps. 3 e 4; *Van Ness e Abbott*, cap. 4; *McGlashan*, cap. 12.

Fatores de compressibilidade: *Landolt-Börnstein*, 6.ed., vol. II, parte 1, p. 72-270.

Constantes críticas: A. P. Kudchadker *et al.*, *Chem. Rev.*, **68**, 659 (1968) (compostos orgânicos); J. F. Mathews, *Chem. Rev.*, **72**, 71 (1972) (compostos inorgânicos); *Poling, Prausnitz e O'Connell*, Apêndice A; *Landolt-Börnstein*, 6.ed., vol. II, parte 1, p. 331-356; K. H. Simmrock, R. Janowsky e A. Ohnsorge, *Critical Data of Pure Substances*, DECHEMA, 1968; *Lide e Kehiaian*, Tabela 2.1.1; NIST Chemistry Webbook em webbook.nist.gov/.

Coeficientes do virial: J. H. Dymond e E. B. Smith, *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*, Oxford University Press, 1980.

PROBLEMAS

Seção 8.2

8.1 Dê as unidades do SI de (*a*) a e b na equação de van der Waals; (*b*) a e b na equação de Redlich-Kwong; (*c*) $B(T)$ na equação do virial.

8.2 Mostre que as equações de van de Waals, do virial e de Redlich-Kwong todas se reduzem para $PV = nRT$ quando na massa específica tende a zero.

8.3 Para o C_2H_6 a 25°C, $B = -186$ cm³/mol e $C = 1{,}06 \times 10^4$ cm⁶/

mol². (*a*) Use a equação do virial (8.4) para calcular a pressão de 28,8 g de $C_2H_6(g)$ em um recipiente de 999 cm³ a 25°C. Compare com o resultado para gás ideal. (*b*) Use a equação do virial (8.5) para calcular o volume de 28,8 g de C_2H_6 a 16,0 atm e 25°C. Compare com o resultado para gás ideal.

8.4 Aplique o método visto a seguir para comprovar a Eq. (8.6) para os coeficientes do virial. Resolva a Eq. (8.4) para P, substitua o resultado no lado direito de (8.5) e compare o coeficiente de cada potência de $1/V_m$ com aquele em (8.4).

8.5 Empregue a Eq. (8.7) e dados da Seção 8.2 para determinar o V_m do Ar(*g*) a 200 K e 1 atm.

8.6 A 25°C, $B = -42$ cm³/mol para o CH_4 e $B = -732$ cm³/mol para o n-C_4H_{10}. Para uma mistura de 0,0300 mol de CH_4 e 0,0700 mol de n-C_4H_{10} a 25°C em um recipiente de 1,000 L, calcule a pressão utilizando a equação do virial e (*a*) a aproximação $B_{12} \approx \frac{1}{2}(B_1 + B_2)$; (*b*) o fato de que, para essa mistura, $B_{12} = -180$ cm³/mol. Compare os resultados com o resultado da equação dos gases ideais.

Seção 8.4

8.7 Para o etano, $P_c = 48{,}2$ atm e $T_c = 305{,}4$ K. Calcule a pressão exercida por 74,8 g de C_2H_6 em um recipiente de 200 cm³ a 37,5°C aplicando (*a*) a lei dos gases ideais; (*b*) a equação de van der Waals; (*c*) a equação de Redlich-Kwong; (*d*) a equação do virial, dado que, para o etano, $B = -179$ cm³/mol e $C = 10400$ cm⁶/mol² a 30°C, e $B = -157$ cm³/mol e $C = 9650$ cm⁶/mol² a 50°C.

8.8 Para uma mistura de 0,0786 mol de C_2H_4 e 0,1214 mol de CO_2 em um recipiente de 700,0 cm³ a 40°C, calcule a pressão aplicando (*a*) a equação dos gases ideais; (*b*) a equação de van der Waals, com os dados da Tabela 8.1 e os dados críticos do C_2H_4: $T_c = 282{,}4$ K; $P_c = 49{,}7$ atm; (*c*) o fator de compressibilidade experimental $Z = 0{,}9689$.

8.9 Mostre que, se todos os termos após C/V_m^2 são omitidos da equação do virial (8.4), essa equação prevê $Z_c = \frac{1}{3}$.

8.10 (*a*) Calcule o a e b de van der Waals para o Ar a partir de dados da Tabela 8.1. (*b*) Use a Eq. (8.9) para calcular o segundo coeficiente B do virial de van der Waals para o Ar a 100, 200, 300, 500 e 1000 K, e compare com os valores experimentais na Seção 8.2.

8.11 O Probl. 4.22 dá $U_{m,intermol} = -a/V_m$ para um fluido que obedece à equação de van der Waals. Tomando $U_{m,intermol} \approx 0$ para a fase gasosa, podemos empregar $a/V_{m,p.eb.n,líq}$ para estimar ΔU_m de vaporização no ponto de ebulição normal (p.eb.n). A temperatura e a massa específica do líquido, no ponto de ebulição normal, são 77,4 K e 0,805 g/cm³ para o N_2 e 188,1 K e 1,193 g/cm³ para o HCl. Use as constantes de van der Waals listadas na Seção 8.4 para estimar $\Delta_{vap}H_{m,p.eb.n}$ do N_2, HCl e H_2O. Compare com os valores experimentais 1,33 kcal/mol para o N_2, 3,86 kcal/mol para o HCl e 9,7 kcal/mol para H_2O.

Seção 8.5

8.12 Use a planilha eletrônica da Fig. 8.6 para determinar as estimativas de Redlich-Kwong da pressão de vapor e os volumes molares do líquido e do vapor saturado do propano a –20°C.

8.13 Use uma planilha eletrônica e os dados da Tabela 8.1 para determinar as estimativas de Redlich-Kwong da pressão de vapor e os volumes molares do líquido e vapor saturado do CO_2 a 0°C. Os valores experimentais são 34,4 atm, 47,4 cm³/mol e 452 cm³/mol.

8.14 Empregue a equação de van der Waals para estimar a pressão de vapor e os volumes molares do líquido e do vapor saturado do propano a 25°C.

8.15 **A equação de Soave-Redlich-Kwong** é

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)}$$

onde $b = 0{,}08664RT_c/P_c$ (como na equação de Redlich-Kwong) e $a(T)$ é a seguinte função da temperatura:

$$a(T) = 0{,}42748(R^2T_c^2/P_c)\{1 + m[1 - (T/T_c)^{0,5}]\}^2$$
$$m \equiv 0{,}480 + 1{,}574\omega - 0{,}176\omega^2$$

A grandeza ω é o **fator acêntrico** do gás, definido como:

$$\omega \equiv -1 - \log_{10}(P_{pv}/\,P_c)|_{T/T_c=0,7}$$

onde P_{pv} é a pressão de vapor do líquido a $T = 0{,}7T_c$. O fator acêntrico é próximo de zero para gases com moléculas aproximadamente esféricas de polaridade baixa. Uma tabulação de valores de ω é dada no Apêndice A de *Poling, Prausnitz e O'Connell*. A equação de Soave-Redlich-Kwong tem dois parâmetros a e b, mas a avaliação desses parâmetros exige que se conheça três propriedades dos gases: T_c, P_c e ω. Para o propano, $\omega = 0{,}153$. (*a*) Mostre que $a(T) = 1{,}08_2 \times 10^7$ atm cm⁶ mol⁻² para o propano a 25°C. (*b*) Empregue a equação de Soave-Redlich-Kwong para determinar a pressão de vapor e os volumes molares do líquido e do vapor saturado do propano a 25°C. A planilha eletrônica de Redlich-Kwong da Fig. 8.6 pode ser utilizada se os fatores $T^{1/2}$ dos denominadores de todas as fórmulas forem removidos.

8.16 **A equação de Peng-Robinson** é

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$$

onde

$$b = 0{,}07780RT_c/P_c$$
$$a(T) = 0{,}45724(R^2T_c^2/P_c)\{1 + k[1 - (T/T_c)^{1/2}]\}^2$$
$$k \equiv 0{,}37464 + 1{,}54226\omega - 0{,}26992\omega^2$$

e ω é definido no Probl. 8.15. (*a*) Use os dados do Probl. 8.15 para mostrar que para o propano a 25°C, $a(T) = 1{,}13_3 \times 10^7$ atm cm⁶ mol⁻². (*b*) Empregue a equação de Peng-Robinson para predizer a pressão de vapor e os volumes molares do líquido e do vapor saturado do propano a 25°C. Você vai precisar da integral

$$\int \frac{1}{x^2 + sx + c}\,dx = \frac{1}{(s^2 - 4c)^{1/2}} \ln \frac{2x + s - (s^2 - 4c)^{1/2}}{2x + s + (s^2 - 4c)^{1/2}}$$

8.17 Para calcular $\Delta_{vap}H_m$ a partir de uma equação de estado cúbica, integramos $(\partial U_m/\partial V_m)_T = T(\partial P/\partial T)_{V_m} - P$ [Eq. (4.47)] ao longo de JKLMN na Fig. 8.5 para obter

$$\Delta_{vap}U_m \equiv U_m^v - U_m^l = \int_{V_m^l}^{V_m^v} \left[T\left(\frac{\partial P_{eos}}{\partial T}\right)_{V_m} - P_{eos} \right] dV_m \qquad T \text{ constante}$$

onde P_{eos} e $(\partial P_{eos}/\partial T)_{V_m}$ são determinados a partir da equação de estado. Então, usamos

$$\Delta_{vap}H_m = \Delta_{vap}U_m + P(V_m^v - V_m^l)$$

onde a pressão P de vapor e os volumes molares saturados são determinados a partir da equação de estado, conforme na Seção 8.5. (*a*) Mostre que a equação de Redlich-Kwong dá

$$\Delta_{vap}H_m = \frac{3a}{2bT^{1/2}} \ln \frac{V_m^v(V_m^l + b)}{V_m^l(V_m^v + b)} + P(V_m^v - V_m^l)$$

(*b*) calcule $\Delta_{vap}H_m$ para o propano a 25°C empregando a equação de Redlich-Kwong e os resultados do Exemplo 8.1.

8.18 Para o dietil éter, $P_c = 35{,}9$ atm e $T_c = 466{,}7$ K. A mais baixa pressão negativa observada à qual o dietil éter pode ser submetido a 403 K é –14 atm. Use uma planilha eletrônica para representar graficamente a isoterma de 403 K de Redlich-Kwong; determine o mínimo de pressão (ponto K na Fig. 8.5) para o líquido superaquecido e compare com –14 atm.

Seção 8.7

8.19 Obtenha a equação de van der Waals reduzida (8.29) substituindo (8.18) para a e b e (8.19) para R em (8.2).

8.20 A equação de estado de Berthelot para os gases é

$$(P + a/TV_m^2)(V_m - b) = RT$$

(*a*) Mostre que os parâmetros de Berthelot são $a = 27/R^2T_c^3/64P_c$ e $b = RT_c/8P_c$. (*b*) Qual é o valor previsto de Z_c? (*c*) Escreva a equação de Berthelot de forma reduzida.

8.21 Para o C_2H_6, o $V_{m,c} = 148$ cm³/mol. Aplique a equação de van der Waals reduzida (8.29) para responder ao Probl. 8.7. Observe que o resultado é muito diferente daquele do Probl. 8.7*b*.

8.22 Para gases que obedecem à lei dos estados correspondentes, o segundo coeficiente B do virial é exatamente dado pela equação (*McGlashan*, p. 203)

$$BP_c/RT_c = 0{,}597 - 0{,}462e^{0{,}7002T_c/T}$$

Empregue essa equação e dados da Tabela 8.1 para calcular B do Ar a 100, 200, 300, 500 e 1000 K, e compare com os valores experimentais na Seção 8.2.

Seção 8.8

8.23 Use a equação do virial na forma (8.5) para mostrar que a T e P

$$H_m^{id} - H_m = RT^2\left[\frac{dB^\dagger}{dT}P + \frac{1}{2}\frac{dC^\dagger}{dT}P^2 + \cdots\right]$$

$$S_m^{id} - S_m = R\left[\left(B^\dagger + T\frac{dB^\dagger}{dT}\right)P + \frac{1}{2}\left(C^\dagger + T\frac{dC^\dagger}{dT}\right)P^2 + \cdots\right]$$

$$G_m^{id} - G_m = -RT\left[B^\dagger P + \tfrac{1}{2}C^\dagger P^2 + \cdots\right]$$

8.24 (*a*) Utilize os resultados do Probl. 8.23 e as Eqs. (8.9) e (8.6) para mostrar que, para um gás de van der Waals a T e P, $H_m^{id} - H_m = (2a/RT - b)P + \cdots$ e $S_m^{id} - S_m = (a/RT^2)P + \cdots$. (*b*) Para o C_2H_6, $T_c = 305{,}4$ K e $P_c = 48{,}2$ atm. Calcule os valores de $H_m^{id} - H_m$ e $S_m^{id} - S_m$, previstos pela equação de van der Waals, para o C_2H_6 a 298 K e 1 bar. (A 1 bar, as potências de P maiores que a primeira podem ser ignoradas com erro insignificante.) Compare com os valores experimentais 15 cal/mol e 0,035 cal/(mol K).

8.25 Embora o desempenho global da equação de Berthelot (Probl. 8.20) seja bem fraco, ela realmente dá estimativas bastante exatas de $H_m^{id} - H_m$ e $S_m^{id} - S_m$ para muitos gases a pressões baixas. Expanda a equação de Berthelot na forma de uma equação do virial e utilize a abordagem do Probl. 8.24*a* para mostrar que a equação de Berthelot dá, a T e P: $H_m^{id} - H_m = (3a/RT^2 - b)P + \cdots$ e $S_m^{id} - S_m = (2a/RT^3)P + \cdots$. (*b*) Ignore os termos após P e considere os resultados do Probl. 8.20*a* para mostrar que a equação de Bertherlot prediz $H_m^{id} - H_m \approx 81RT_c^3P/64T^2P_c - RT_cP/8P_c$ e $S_m^{id} - S_m \approx 27RT_c^3P/32T^3P_c$. (*c*) Use a equação de Berthelot para calcular $H_m^{id} - H_m$ e $S_m^{id} - S_m$ para o C_2H_6 a 298 K e 1 bar e compare com os valores experimentais. Veja o Probl. 8.24*b* para dados. (*d*) Empregue a equação de Berthelot para calcular $S_m^{id} - S_m$ para o SO_2 ($T_c = 430{,}8$ K, $P_c = 77{,}8$ atm) a 298 K e 1 atm.

8.26 (*a*) Seja V_m o volume molar de um gás real a T e P e seja V_m^{id} o volume molar do gás ideal a T e P. No processo (5.13), observe que $V_m \to \infty$ à medida que $P \to 0$. Use uma modificação do processo (5.13) em que a etapa (*c*) é substituída por duas etapas, uma contração do volume molar infinito para volume molar V_m seguido de uma variação do volume de V_m para V_m^{id}, para mostrar que

$$A_m^{id}(T, P) - A_m(T, P) = \int_\infty^{V_m}\left(P' - \frac{RT}{V_m'}\right)dV_m' - RT \ln \frac{V_m^{id}}{V_m}$$

onde a integral está a T constante e $V_m^{id} \equiv RT/P$. Essa fórmula é conveniente para aplicação com equações como as de Redlich-Kwong e van der Waals, que dão P como uma função de V_m. As fórmulas para $S_m^{id} - S_m$ e $H_m^{id} - H_m$ não são necessárias, já que essas diferenças são facilmente obtidas de $A_m^{id} - A_m$ usando $(\partial A_m/\partial T)_V = -S_m$ e $A_m = U_m - TS_m = H_m - PV_m - TS_m$. (*b*) Para a equação de Redlich-Kwong, mostre que, a T e P, $A_m^{id} - A_m = RT \ln(1 - b/V_m) + (a/bT^{1/2}) \ln(1 + b/V_m) - RT \ln(V_m^{id}/V_m)$. (c) A partir de (b), obtenha expressões para $S_m^{id} - S_m$ e $U_m^{id} - U_m$ para um gás de Redlich-Kwong.

8.27 Empregue a equação dos estados correspondentes para B no Probl. 8.22, dados do Probl. 8.24 e os resultados do Probl. 8.23 para estimar $H_m^{id} - H_m$ e $S_m^{id} - S_m$ para o C_2H_6 a 298 K e 1 bar e compare com os valores experimentais.

Seção 8.9

8.28 Aplique (8.32) para obter a série de Taylor (8.8) para $1/(1 - x)$.

8.29 Obtenha a série de Taylor (8.36) para ln x.

8.30 Obtenha a série de Taylor (8.37) para e^x.

8.31 Obtenha a série de Taylor (8.38) para cos x pela diferenciação de (8.35).

8.32 Aplique (8.35) para calcular o seno de 35° com quatro algarismos significativos. Antes de começar, decida se x em (8.35) está em graus ou em radianos.

8.33 O presente problema é somente para aqueles já familiarizados com a noção do plano complexo (em que as partes reais e imaginárias de um número são representadas graficamente nos eixos horizontal e vertical). É possível mostrar que o *raio de convergência* c em (8.34) para a série de Taylor (8.32) é igual à distância entre

o ponto a e a singularidade que está mais próxima de a no plano complexo (veja *Sokolnikoff e Redheffer*, Seção 8.10). Determine o raio de convergência para a expansão da série de Taylor $1/(x^2 + 4)$ em torno de $a = 0$.

8.34 Use uma calculadora programável ou um computador para calcular a série de Taylor de e^x truncada, $\sum_{n=0}^{m} x^n / n!$, para $m = 5$, 10 e 20 e (*a*) $x = 1$; (*b*) $x = 10$. Compare os resultados em cada caso com e^x.

Aspectos Gerais

8.35 O ponto de ebulição normal do benzeno é 80°C. A massa específica do benzeno líquido a 80°C é 0,81 g/cm³. Estime P_c, T_c e $V_{m,c}$ para o benzeno.

8.36 A pressão de vapor da água a 25°C é 23,766 torr. Calcule ΔG°_{298} para o processo $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$; não suponha o vapor como ideal; em vez disso, use os resultados do Probl. 8.24*a* e dados da Seção 8.4 para corrigir para não idealidade. Compare sua resposta com a do Probl. 7.67 e com o valor determinado a partir de valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$ no Apêndice.

8.37 (*a*) Aplique a equação do virial (8.5) para mostrar que

$$\mu_{JT} = \frac{RT^2}{C_{P,\text{m}}}\left(\frac{dB^\dagger}{dT} + \frac{dC^\dagger}{dT}P + \frac{dD^\dagger}{dT}P^2 + \cdots\right)$$

$$\lim_{P\to 0} \mu_{JT} = (RT^2/C_{P,\text{m}})(dB^\dagger/dT) \neq 0$$

Sendo assim, mesmo que o coeficiente Joule-Thomson de um gás ideal seja zero, o coeficiente Joule-Thomson de um gás real não se torna zero no limite da pressão zero. (*b*) Aplique (8.4) para mostrar que, para um gás real, $(\partial U/\partial V)_T \rightarrow 0$ à medida que $P \rightarrow 0$.

8.38 Empregue a equação do virial (8.4) para mostrar que, para um gás real,

$$\lim_{P\to 0} (V_\text{m} - V_\text{m}^\text{id}) = B(T)$$

8.39 Em um baixo valor de P, todos os termos, exceto o primeiro, na série para μ_{JT} no Probl. 8.37 podem ser omitidos. (*a*) Mostre que a equação de van der Waals (8.9) prediz $\mu_{JT} = (2a/RT - b)/C_{P,\text{m}}$ em um valor baixo de P. (*b*) A baixas temperaturas, o termo atrativo $2a/RT$ é maior que o termo repulsivo b e o μ_{JT} a baixa P é positivo. A uma temperatura elevada, $b > 2aRT$ e $\mu_{JT} < 0$. A temperatura em que μ_{JT} é zero no limite $P \rightarrow 0$ é a temperatura de inversão a baixa pressão $T_{i,P\rightarrow 0}$. Para o N_2, use os dados na Seção 8.4 e do Apêndice para calcular as previsões de van der Waals para $T_{i,P\rightarrow 0}$ e para μ_{JT} a 298 K e baixo valor de P. Compare com os valores experimentais 638 K e 0,222 K/atm. (Podem ser obtidos resultados melhores com uma equação de estado mais exata — por exemplo, a de Redlich-Kwong.)

8.40 Para cada um dos pares seguintes, enuncie qual espécie tem o maior a de van der Waals, qual tem o maior b de van der Waals, qual tem a T_c maior, e qual tem o maior $\Delta_{\text{vap}}H_\text{m}$ no ponto de ebulição normal. (*a*) He ou Ne; (*b*) C_2H_6 ou C_3H_8; (*c*) H_2O ou H_2S.

8.41 A equação de van der Waals é uma cúbica em V_m, o que torna cansativo resolver para V_m a T e P dadas. Uma maneira para determinar V_m é por aproximações sucessivas. Escrevemos $V_\text{m} = b + RT/(P + a/V_\text{m}^2)$. Para obter uma estimativa inicial de $V_{\text{m}0}$ de V_m, ignoramos a/V_m^2 para obter $V_{\text{m}0} = b + RT/P$. Uma estimativa melhor é $V_{\text{m}1} = b + RT/(P + a/V_{\text{m}0}^2)$. A partir de $V_{\text{m}1}$, obtemos $V_{\text{m}2}$ etc. Empregue aproximações sucessivas para determinar o V_m de van der Waals para o CH_4 a 273 K e 100 atm, dado que $T_c = 190{,}6$ K e $P_c = 45{,}4$ atm para o CH_4. (O cálculo é mais tranquilo se efetuado em uma calculadora programável.) Compare com o V_m da Fig. 8.1.

8.42 Utilize a Fig. 8.10 para determinar o V_m do CH_4 a 286 K e 91 atm. Veja o Probl. 8.41 para dados.

8.43 No Probl. 7.33, a equação de Antoine foi empregada para determinar $\Delta_{\text{vap}}H_\text{m}$ de H_2O a 100°C. O resultado foi inexato devido ao fato de ignorar a não idealidade do gás. Agora obtemos um resultado exato. Para H_2O a 100°C, o segundo coeficiente do virial é −452 cm³/mol. (*a*) Use a equação de Antoine e dados do Probl. 7.33 para determinar dP/dT para a H_2O a 100°C, onde P é a pressão de vapor. (*b*) Use a equação de Clapeyron $dP/dT = \Delta H_\text{m}/(T\,\Delta V_\text{m})$ para determinar o $\Delta_{\text{vap}}H_\text{m}$ da H_2O a 100°C; calcule o ΔV_m usado a equação truncada do virial (8.7) e o volume molar do líquido saturado a 100°C, que é 19 cm³/mol. Compare seu resultado com o valor aceito de 40,66 kJ/mol.

8.44 Alguns dados de V_m em função de P para o $CH_4(g)$ a −50°C são

P/atm	5	10	20	40	60
V_m/(cm³/mol)	3577	1745	828	365	206

Para a equação do virial (8.4) com termos após C omitidos, use uma planilha eletrônica para determinar os valores de B e C que minimizam os somatórios dos quadrados dos desvios das pressões calculadas a partir das pressões observadas.

8.45 Falso ou verdadeiro? (*a*) O parâmetro a da equação de van der Waals tem o mesmo valor para todos os gases. (*b*) O parâmetro a da equação de van der Waals para o N_2 tem o mesmo valor de a da equação de Redlich-Kwong para o N_2.

CAPÍTULO

9

Soluções

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

A maior parte da química e da bioquímica ocorre em solução. Uma **solução** é uma mistura homogênea; isto é, uma solução é um sistema monofásico com mais de um componente. A fase pode ser sólida, líquida ou gasosa. A maior parte deste capítulo estuda as soluções líquidas, porém quase todas as equações das Seções 9.1 a 9.4 se aplicam a todas as soluções.

A Seção 9.1 define as formas de especificar a composição de uma solução. A termodinâmica das soluções é formulada em termos das propriedades molares parciais. Suas definições, interrelações e determinação experimental são discutidas nas Seções 9.2 e 9.4. Do mesmo modo que o comportamento dos gases é discutido em termos dos desvios em relação ao comportamento de um modelo simples (o gás ideal) que é válido em condições limite (massa específica muito pequena quando então as interações intermoleculares são desprezíveis), o comportamento das soluções líquidas também são discutidos em função dos desvios em relação a um dos dois modelos vistos a seguir: (*a*) a solução ideal, que é válida no limite de diferenças praticamente desprezíveis entre as propriedades dos componentes da solução (Seções 9.5 e 9.6); (*b*) a solução diluída ideal, que é válida no limite de uma solução muito diluída (Seções 9.7 e 9.8). As soluções não ideais são discutidas nos Capítulos 10 e 11.

9.1 COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO

A composição de uma solução pode ser especificada de várias formas. Define-se a **fração molar** x_i de uma espécie i pela Equação (1.6) como $x_i \equiv n_i/n_{tot}$, onde n_i é o número de mols de i e n_{tot} é o número total de mols de todas as espécies presentes na solução. A **concentração (molar)** c_i (ou a quantidade de concentração) de uma espécie i é definida por (6.21) como

$$c_i \equiv n_i/V \qquad (9.1)^*$$

onde V é o volume da solução. Em soluções líquidas, a concentração molar de uma espécie em mols por litro (dm^3) é chamada de **molaridade**. A **concentração mássica** ρ_i de uma espécie i em uma solução de volume V é

$$\rho_i \equiv m_i/V \qquad (9.2)^*$$

onde m_i é a massa da espécie i presente.

Nas soluções líquidas e sólidas, frequentemente é conveniente considerar uma substância (denominada **solvente**) de forma diferente das outras (denominadas **solutos**). Normalmente, a fração molar do solvente é maior que a fração molar de cada soluto. Adotaremos a convenção de *representar o solvente pela letra* A.

A **molalidade** m_i da espécie i em uma solução é definida como o número de mols de i dividido pela massa do solvente. Consideremos uma solução que contém n_B mols do soluto B (mais certas quantidades de outros solutos) e n_A mols do solvente A. Seja M_A a massa molar do solvente. A partir da Eq. (1.4), a massa do solvente w_A é igual a n_AM_A. Utilizamos o símbolo w para a massa para evitar confusões com a molalidade. A molalidade m_B do soluto é

$$m_B \equiv \frac{n_B}{w_A} = \frac{n_B}{n_A M_A} \qquad (9.3)^*$$

M_A em (9.3) é a massa molar do solvente (*não* a massa molecular) e tem que ter as dimensões adequadas. A massa molecular é adimensional, enquanto M_A tem unidades de massa por mol

(Seção 1.4). As unidades de M_A são normalmente gramas por mol ou quilogramas por mol. Na química frequentemente se usa número de mols por quilograma como a unidade de molalidade. Portanto, é aconselhável que M_A em (9.3) seja expresso em kg/mol. Observe que é a massa do *solvente* (e não a massa da solução) que aparece na definição (9.3) da molalidade.

A **porcentagem em massa (porcentagem ponderal)** de uma espécie B em solução é $(w_B/w) \times 100\%$, onde w_B é a massa de B e w é a massa da solução. A *fração ponderal* de B é w_B/w.

Como o volume V de uma solução depende de T e P, as concentrações c_i mudam com a variação de T e P. As frações molares e as molalidades são independentes de T e P.

EXEMPLO 9.1 Composição de uma solução

Uma solução aquosa de $AgNO_3$ com 12,000% em massa de $AgNO_3$ tem uma massa específica de 1,1080 g/cm³ a 20°C e 1 atm. Determine a fração molar, a concentração molar, a 20°C e 1 atm, e a molalidade do soluto $AgNO_3$.

As incógnitas neste problema são propriedades intensivas e não dependem do tamanho da solução. Logo, podemos escolher uma quantidade constante de solução que seja adequada para os cálculos. Vamos considerar 100,00 g de solução. Em 100,00 g de solução existem 12,00 g de $AgNO_3$ e 88,00 g de H_2O. Convertendo para número de mols, encontramos $n(AgNO_3) = 0{,}07064$ mol e $n(H_2O) = 4{,}885$ mol. Portanto, $x(AgNO_3) = 0{,}07064/4{,}955_6 = 0{,}01425$. O volume de 100,00 g dessa solução é $V = m/\rho = (100{,}00 \text{ g})/(1{,}1080 \text{ g/cm}^3) = 90{,}25 \text{ cm}^3$. As definições $c_i = n_i/V$ e $m_i = n_i/w_A$ [Eqs. (9.1) e (9.3)] dão

$$c(AgNO_3) = (0{,}07064 \text{ mol})/(90{,}25 \text{ cm}^3) = 7{,}827 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$$
$$= (7{,}827 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3)(10^3 \text{ cm}^3/1 \text{ L}) = 0{,}7827 \text{ mol/L}$$
$$m(AgNO_3) = (0{,}07064 \text{ mol})/(88{,}0 \text{ g}) = 0{,}8027 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$$
$$= (0{,}8027 \times 10^{-3} \text{ mol/g})(10^3 \text{ g/kg}) = 0{,}8027 \text{ mol/kg}$$

Nesse exemplo, a porcentagem ponderal era conhecida e foi conveniente fazer os cálculos com 100 g de solução. Se a molaridade é conhecida, uma quantidade conveniente de solução a ser utilizada nos cálculos é 1 L. Se a molalidade é conhecida, é conveniente trabalhar com uma quantidade de solução que contém 1 kg de solvente.

Exercício

Uma solução é preparada dissolvendo-se 555,5 g de sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, em 750 mL de água e diluindo-se com água até um volume final de 1,0000 L. Encontra-se que a massa específica da solução final é igual a 1,2079 g/cm³. Determine a fração molar de sacarose, a molalidade e a porcentagem ponderal nessa solução. (*Respostas*: 0,04289, 2,488 mol/kg, 45,99%.)

9.2 PROPRIEDADES PARCIAIS MOLARES

Volumes molares parciais

Admita que formamos uma solução misturando $n_1, n_2, \ldots, n_r$ mols das substâncias 1, 2, ..., r, mantendo a temperatura e a pressão constantes. Sejam $V^*_{m,1}, \ldots, V^*_{m,r}$ os volumes molares das substâncias puras 1, 2, ..., r, a T e P, e seja V^* o volume total dos componentes (puros) antes de serem misturados, a T e P. *O asterisco indica uma propriedade de uma substância pura ou de um conjunto de substâncias puras*. Temos

$$V^* = n_1 V^*_{m,1} + n_2 V^*_{m,2} + \cdots + n_r V^*_{m,r} = \sum_i n_i V^*_{m,i} \tag{9.4}$$

Depois de a mistura ter sido feita, encontramos em geral que o volume V da solução *não* é

igual à soma dos volumes dos componentes antes da mistura; $V \neq V^*$. Por exemplo, a adição de 50,0 cm³ d'água a 50,0 cm³ de etanol a 20°C e 1 atm tem como resultado uma solução cujo volume é de somente 96,5 cm³ a 20°C e 1 atm (Fig. 9.1). A diferença entre o volume V da solução e V^* provém de que (*a*) as forças intermoleculares existentes na solução são diferentes das existentes nos componentes puros; (*b*) o empacotamento das moléculas na solução é diferente do empacotamento nos componentes puros, devido à diferença entre os tamanhos e as formas das moléculas que se misturam.

Figura 9.1

Volume V de uma solução formada ao se misturar um volume V_{etanol} de etanol puro com um volume (100 cm³ − V_{etanol}) d'água pura a 20°C e 1 atm.

Podemos escrever uma equação como a (9.4) para qualquer propriedade extensiva, como, por exemplo, U, H, S, G e C_P. Encontramos que cada uma dessas propriedades geralmente varia ao misturarmos os componentes a T e P constantes.

Queremos expressões para o volume V da solução e para suas outras propriedades extensivas. Cada uma dessas propriedades é função do estado da solução, que pode ser especificado pelas variáveis $T, P, n_1, n_2, \ldots, n_r$. Portanto,

$$V = V(T, P, n_1, \ldots, n_r), \qquad U = U(T, P, n_1, \ldots, n_r) \tag{9.5}$$

com equações semelhantes para H, S etc. A diferencial total de V em (9.5) é

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_{i\neq 1}} dn_1 + \cdots + \left(\frac{\partial V}{\partial n_r}\right)_{T,P,n_{i\neq r}} dn_r \tag{9.6}$$

O subscrito n_i nas duas primeiras derivadas parciais indica que todos os números de mols são mantidos constantes; o subscrito $n_{i\neq 1}$ indica que todos os números de mols exceto n_i são mantidos constantes. Definimos o **volume molar parcial** $\bar{V}_j$ de uma substância j na solução como

$$\bar{V}_j \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} \qquad \text{sistema monofásico} \tag{9.7*}$$

onde V é o volume da solução e a derivada parcial é obtida mantendo constantes T, P e todos os números de mols exceto n_j. (A barra em $\bar{V}_j$ não significa que seja um valor médio.) A Equação (9.6) pode ser escrita como

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i \bar{V}_i \, dn_i \tag{9.8}$$

A Eq. (9.8) dá a variação infinitesimal de volume dV que ocorre quando a temperatura, a pressão e os números de mols da solução variam de $dT, dP, dn_1, dn_2, \ldots$.

A partir de (9.7), um volume molar parcial é a razão entre variações infinitesimais de duas propriedades extensivas e, portanto, é uma propriedade intensiva. Como qualquer propriedade intensiva, $\bar{V}_i$ depende de T, de P e das frações molares na solução:

$$\bar{V}_i = \bar{V}_i(T, P, x_1, x_2, \ldots) \tag{9.9}$$

A partir de (9.7), se dV é a variação infinitesimal que ocorre no volume da solução quando dn_j mols da substância j são adicionados à solução mantendo constantes T, P e todos os números de mols exceto n_j, então $\bar{V}_j$ é igual a dV/dn_j (veja a Figura 9.2). $\bar{V}_j$ é a velocidade de variação do volume da solução em relação a n_j a T e P constantes. O volume molar parcial $\bar{V}_j$ da substância j na solução indica como o volume V da solução responde à adição de j à solução a T e P constantes; dV é igual a $\bar{V}_j \, dn_j$ quando j é adicionado a T e P constantes.

Figura 9.2

A adição de dn_j mols de substância j a uma solução mantida a T e P constantes provoca uma variação dV no volume da solução. O volume molar parcial $\bar{V}_j$ de j na solução é igual a dV/dn_j.

O volume da substância j pura é $V_j^* = n_j V_{m,j}^*(T, P)$, onde $V_{m,j}^*$ é o volume molar de j puro. Se considerarmos uma substância pura como um caso especial de uma solução, então a definição (9.7) de $\bar{V}_j$ dá $\bar{V}_j^* \equiv (\partial V / \partial n_j)_{T,P,n_{i\neq j}} = (\partial V_j^* / \partial n_j)_{T,P} = V_{m,j}^*$. Portanto,

$$\bar{V}_j^* = V_{m,j}^* \tag{9.10*}$$

O volume molar parcial de uma substância pura é igual ao seu volume molar. Entretanto, o volume molar parcial do componente j de uma solução *não* é necessariamente igual ao volume molar de j puro.

EXEMPLO 9.2 Volumes molares parciais em uma mistura de gases ideais

Determine o volume molar parcial de um componente de uma mistura de gases ideais.

Temos

$$V = (n_1 + n_2 + \cdots + n_i + \cdots + n_r)RT/P$$

$$\bar{V}_i = (\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}} = RT/P \qquad \text{mistura de gases ideais} \qquad (9.11)$$

Naturalmente, RT/P é o volume molar do gás puro i na T e P da mistura, de modo que $\bar{V}_i = V^*_{m,i}$ para uma mistura de gases ideais, um resultado que não é verdadeiro para misturas de gases reais.

Exercício

Uma certa mistura gasosa de dois componentes obedece à equação de estado $P(V - n_1b_1 - n_2b_2) = (n_1 + n_2)RT$, onde b_1 e b_2 são constantes. Determine $\bar{V}_1$ e $\bar{V}_2$ para essa mistura. (*Resposta:* $RT/P + b_1$, $RT/P + b_2$.)

Relação entre o Volume da Solução e os Volumes Molares Parciais

Vamos agora calcular uma expressão para o volume V de uma solução. V depende da temperatura, da pressão e dos números de mols. Para valores constantes de T, P e das frações molares da solução, x_i, o volume, que é uma propriedade extensiva, é diretamente proporcional ao número total de mols n da solução. (Se dobrarmos todos os números de mols a T e P constantes, então V duplica; se triplicamos os números de mols, V triplica etc.) Como V é proporcional a n para T, P, x_1, x_2, ..., x_r constantes, a equação de V tem que ter a forma

$$V = nf(T, P, x_1, x_2, \ldots) \qquad (9.12)$$

onde $n \equiv \Sigma_i n_i$ e onde f é alguma função de T, de P e das frações molares. A diferenciação de (9.12) a T, P, x_1, x_2, ..., x_r constantes dá

$$dV = f(T, P, x_1, x_2, \ldots)\, dn \qquad T, P, x_i \text{ constantes} \qquad (9.13)$$

A Eq. (9.8) se transforma para T, P constantes

$$dV = \sum_i \bar{V}_i\, dn_i \qquad T, P \text{ constantes} \qquad (9.14)$$

Sabemos que $x_i = n_i/n$ ou $n_i = x_i n$. Portanto, $dn_i = x_i\, dn + n\, dx_i$. Para x_i constante, $dx_i = 0$ e $dn_i = x_i\, dn$. A substituição em (9.14) dá

$$dV = \sum_i x_i \bar{V}_i\, dn \qquad T, P, x_i \text{ constantes} \qquad (9.15)$$

Comparando as expressões (9.13) e (9.15) para dV, temos (depois da divisão por dn): $f = \Sigma_i x_i \bar{V}_i$. A Eq. (9.12) se transforma em $V = nf = n\, \Sigma_i x_i \bar{V}_i$ ou (uma vez que $x_i = n_i/n$)

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i \qquad \text{sistema monofásico} \qquad \mathbf{(9.16)}^*$$

Esse resultado fundamental expressa o volume V da solução em termos dos volumes molares parciais $\bar{V}_i$ dos componentes da solução, onde cada $\bar{V}_i$ [Eq. (9.9)] é calculado na temperatura, pressão e frações molares da solução.

A Eq. (9.16) é algumas vezes escrita como $V_m = \Sigma_i x_i \bar{V}_i$, onde o **volume molar médio** V_m da solução é [Eq. (8.11)] $V_m \equiv V/n$, com $n \equiv \Sigma_i n_i$.

A variação de volume ao misturar os componentes puros para formar a solução a T e P constantes é dada pela diferença entre (9.16) e (9.4):

$$\Delta_{\text{mis}} V \equiv V - V^* = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V^*_{m,i}) \qquad T, P \text{ constantes} \qquad (9.17)$$

onde mis indica o processo de misturação (e não a mistura).

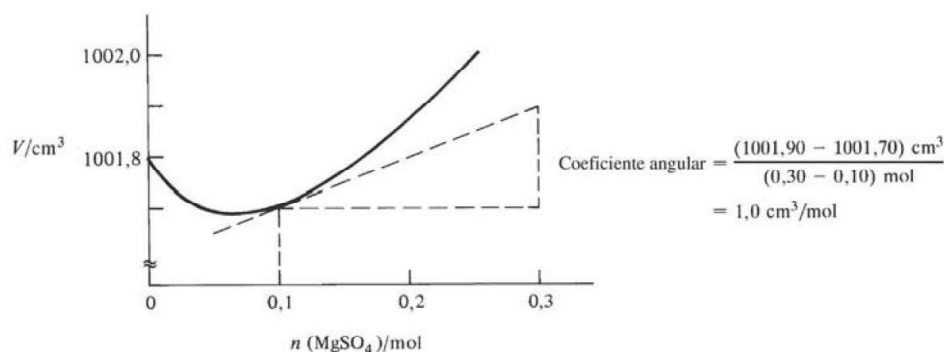



Figura 9.3

Volumes a 20°C e 1 atm de soluções contendo 1000 g de água e *n* mols de $MgSO_4$. As linhas tracejadas são utilizadas para determinar que $\bar{V}_{MgSO_4} = 1{,}0$ cm³/mol quando a molalidade é 0,1 mol/kg.

Medida dos Volumes Molares Parciais

Considere uma solução formada pelas substâncias A e B. Para medir $\bar{V}_B \equiv (\partial V / \partial n_B)_{T,P,n_A}$, preparamos soluções na T e P desejadas, todas elas contendo um número de mols constante do componente A, mas com valores diferentes de n_B. Traçamos então o gráfico dos volumes de solução medidos, V, contra n_B. O coeficiente angular da curva de V contra n_B em qualquer composição é então $\bar{V}_B$ para essa composição. O coeficiente angular de um ponto qualquer de uma curva é determinado desenhando-se a reta tangente à curva nesse ponto e calculando-se o coeficiente angular dessa reta.

Uma vez que $\bar{V}_B$ tenha sido calculado pelo *método do coeficiente angular*, $\bar{V}_A$ pode ser calculado a partir de V e $\bar{V}_B$ utilizando-se a expressão $V = n_A\bar{V}_A + n_B\bar{V}_B$ [Eq. (9.16)].

Na Fig. 9.3 vemos o gráfico de V em função de $n(MgSO_4)$ para soluções de $MgSO_4(aq)$ que contêm uma quantidade constante (1000 g ou 55,5 mol) do solvente (H_2O) a 20°C e 1 atm. Para 1000 g de solvente, n_B é numericamente igual à molalidade do soluto em mol/kg.

EXEMPLO 9.3 Método do coeficiente angular para determinação de volumes parciais molares

Utilize a Fig. 9.3 para determinar $\bar{V}_{MgSO_4}$ e $\bar{V}_{H_2O}$ em uma solução de $MgSO_4(aq)$ com molalidade igual a 0,1 mol/kg, a 20°C e 1 atm.

Traçando a tangente em 0,1 mol de $MgSO_4$ por kg de H_2O, determinamos que seu coeficiente angular é igual a 1,0 cm³/mol, como pode ser visto na Fig. 9.3. Logo, $\bar{V}_{MgSO_4} = 1{,}0$ cm³/mol em $m_{MgSO_4} = 0{,}1$ mol/kg. Em $m_{MgSO_4} = 0{,}1$ mol/kg, o volume da solução é $V = 1001{,}70$ cm³. Essa solução tem 0,10 mol de $MgSO_4$ e 1000 g de H_2O, que corresponde a 55,51 mol de H_2O. A utilização de $V = n_A\bar{V}_A + n_B\bar{V}_B$ dá

$$V = 1001{,}70 \text{ cm}^3 = (55{,}51 \text{ mol})\bar{V}_{H_2O} + (0{,}10 \text{ mol})(1{,}0 \text{ cm}^3/\text{mol})$$

$$\bar{V}_{H_2O} = 18{,}04 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Exercício

Determine $\bar{V}_{MgSO_4}$ e $\bar{V}_{H_2O}$ em uma solução de $MgSO_4$(aq) 0,20 mol/kg, a 20°C e 1 atm. (*Respostas:* 2,2 cm³/mol; 18,04 cm³/mol.)

Devido às fortes atrações entre os íons do soluto e as moléculas de água, o volume V da solução, na Fig. 9.3, inicialmente diminui com o aumento de n_{MgSO_4}, mantendo-se n_{H_2O} constante. O coeficiente angular negativo significa que o volume molar parcial $\bar{V}_{MgSO_4}$ é negativo para molalidades menores que 0,07 mol/kg. O intenso empacotamento das moléculas de água nas camadas de solvatação ao redor dos íons faz com que o volume de uma solução diluída de $MgSO_4$ seja menor que o volume de água pura utilizada para preparar a solução, de modo que $\bar{V}_{MgSO_4}$ é negativo.

O valor de $\bar{V}_i$ no limite quando a concentração do soluto i tende a zero é o volume molar parcial de i **em diluição infinita**, que é representado por $\bar{V}_i^\infty$. Para encontrar o $\bar{V}_i^\infty$ do $MgSO_4$ em água a 20°C, traçamos na Fig. 9.3 a reta tangente à curva em $n_{MgSO_4} = 0$ e determinamos seu coeficiente angular. Alguns valores de $\bar{V}_i^\infty$ para solutos em solução aquosa a 25°C e 1 atm são comparados com os volumes molares $V_{m,i}^*$ dos solutos puros na tabela vista a seguir:

Soluto	NaCl	Na_2SO_4	$MgSO_4$	H_2SO_4	CH_3OH	n-C_3H_7OH
$\bar{V}_i^\infty$/(cm³/mol)	16,6	11,6	−7,0	14,1	38,7	70,7
$V_{m,i}^*$/(cm³/mol)	27,0	53,0	45,3	53,5	40,7	75,1

Para uma solução com dois componentes, existe somente uma fração molar independente, de modo que $\bar{V}_A = \bar{V}_A(T, P, x_A)$ e $\bar{V}_B = \bar{V}_B(T, P, x_A)$ [Eq. (9.9)], de acordo com o fato de que um sistema com uma fase e dois componentes tem 3 graus de liberdade. Para soluções de água (W) e metanol (M), a Fig. 9.4 mostra a dependência do volume molar parcial $\bar{V}_W$ com a temperatura, pressão e composição. Em $x_M = 0$, a solução é água pura e o valor $\bar{V}_W = 18{,}07$ cm³/mol a 25°C e 1 bar na Fig. 9.4 é o valor de V_m^* da H_2O pura a 25°C e 1 bar.

Figura 9.4

Volumes molares parciais $\bar{V}_W$ da água para soluções de água (W) e metanol (M). As curvas de $x_M = 1$ são valores a diluição infinita. [Dados obtidos de A. J. Easteal e L. A. Woolf, *J. Chem. Thermodyn.*, **17**, *49* (1985).]

Outras Propriedades Molares Parciais

As ideias que acabamos de desenvolver para o volume V se aplicam a qualquer propriedade extensiva da solução. Por exemplo, a energia interna U da solução é uma função de $T, P, n_1, \ldots, n_r$ [Eq. (9.5)], e por analogia com $\bar{V}_i \equiv (\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$ [Eq. (9.7)], definimos a **energia interna molar parcial** do componente i na solução como

$$\bar{U}_i \equiv (\partial U/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad \text{sistema monofásico} \qquad (9.18)$$

Os mesmos argumentos que conduziram a $V = \Sigma_i n_i\bar{V}_i$ [Eq. (9.16)] dão (simplesmente substituindo o símbolo V por U em todas as equações da dedução)

$$U = \sum_i n_i\bar{U}_i \qquad \text{sistema monofásico} \qquad (9.19)$$

onde U é a energia interna da solução.

Existem também entalpias molares parciais $\bar{H}_i$, entropias molares parciais $\bar{S}_i$, energias de Helmholtz molares parciais $\bar{A}_i$, energias de Gibbs molares parciais $\bar{G}_i$ e capacidades caloríficas molares parciais $\bar{C}_{P,i}$:

$$\bar{H}_i \equiv (\partial H/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}, \qquad \bar{S}_i \equiv (\partial S/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad (9.20)$$

$$\bar{G}_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}, \qquad \bar{C}_{P,i} \equiv (\partial C_P/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad (9.21)$$

onde H, S, G e C_P são entalpia, entropia, energia de Gibbs e capacidade calorífica da solução, respectivamente. *Todas as propriedades molares parciais são definidas com T, P e $n_{j\neq i}$ constantes.*

A energia de Gibbs molar parcial é especialmente importante, uma vez que é idêntica ao potencial químico [Eq. (4.72)]:

$$\bar{G}_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \equiv \mu_i \qquad \text{sistema monofásico} \qquad \textbf{(9.22)*}$$

De forma análoga a (9.16) e (9.19), a energia de Gibbs G de uma solução é

$$G = \sum_i n_i\bar{G}_i \equiv \sum_i n_i\mu_i \qquad \text{sistema monofásico} \qquad (9.23)$$

Equações como (9.23) e (9.19) mostram o papel fundamental das propriedades molares parciais na termodinâmica de soluções. Cada uma das propriedades extensivas de uma solução pode ser expressa em função de propriedades molares parciais.

Se Y é uma propriedade extensiva qualquer de uma solução, a correspondente propriedade molar parcial do componente i da solução é definida por

$$\bar{Y}_i \equiv (\partial Y/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad \textbf{(9.24)*}$$

As propriedades molares parciais são definidas como a razão de duas propriedades extensivas infinitesimais e, portanto, são propriedades intensivas. De forma análoga a (9.8), dY é

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i \bar{Y}_i \, dn_i \qquad (9.25)$$

O mesmo raciocínio que conduziu a (9.16) dá para o valor de Y da solução

$$Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i \qquad \text{sistema monofásico} \qquad \mathbf{(9.26)}^*$$

A Eq. (9.26) sugere que vejamos $n_i\bar{Y}_i$ como a contribuição do componente i da solução para a propriedade extensiva Y da fase. Entretanto, tal interpretação é supersimplificada. A propriedade molar parcial $\bar{Y}_i$ é uma função de T, P e das frações molares da solução. Devido às forças intermoleculares, $\bar{Y}_i$ é uma propriedade da solução como um todo, e não uma propriedade exclusiva do componente i.

Conforme foi observado no final da Seção 7.1, para um sistema em equilíbrio a equação $dG = -S\,dT + V\,dP + \Sigma_i\, \mu_i\, dn_i$ é válida se o somatório se estende a todas as espécies realmente presentes ou somente aos componentes independentes. De forma semelhante, as relações $G = \Sigma_i\, n_i\bar{G}_i$ e $Y = \Sigma_i\, n_i\bar{Y}_i$ [Eqs. (9.23) e (9.26)] são válidas se a soma se estende a todas as espécies químicas, utilizando o número real de mols de cada uma das espécies presentes, ou se estende somente aos componentes independentes, utilizando os números aparentes de mols presentes e ignorando as reações químicas. A demonstração é essencialmente a mesma que é dada no Probl. 7.70.

Relações entre as Propriedades Molares Parciais

Para a maioria das relações termodinâmicas entre propriedades extensivas de um sistema homogêneo, existem relações correspondentes com as variáveis extensivas substituídas pelas propriedades molares parciais. Por exemplo, G, H e S satisfazem à relação

$$G = H - TS \qquad (9.27)$$

Se derivarmos parcialmente (9.27) em relação a n_i, mantendo T, P e $n_{j\neq i}$ constantes, e empregarmos as definições (9.20) a (9.22) para $\bar{H}_i$, $\bar{G}_i$ e $\bar{S}_i$, obtemos

$$(\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} = (\partial H/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} - T(\partial S/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$$

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \qquad (9.28)$$

que corresponde a (9.27).

Outro exemplo é a primeira equação de (4.70):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -S \qquad (9.29)$$

A diferenciação parcial de (9.29) em relação a n_i dá

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}\right)_{P,n_j}$$

onde usamos que $\partial^2 z/(\partial x\, \partial y) = \partial^2 z/(\partial y\, \partial x)$ [Eq. (1.36)]. O emprego de (9.20) e (9.22) dá

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_j} \equiv \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -\bar{S}_i \qquad (9.30)$$

que corresponde à (9.29) com a troca extensa de variáveis pelas quantidades molares parciais. Da mesma forma, a diferenciação parcial referente a n_i de $(\partial G/\partial P)_{T,n_j} = V$ leva a

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} \equiv \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \bar{V}_i \qquad (9.31)$$

O subscrito n_j em (9.31) indica que todos os números de mols são mantidos constantes.

Importância dos Potenciais Químicos

Os potenciais químicos são as propriedades fundamentais da termodinâmica química. Os potenciais químicos μ_i determinam o equilíbrio químico e o equilíbrio de fases [Eqs. (4.88) e (4.98)]. Além disso, *todas as outras propriedades molares parciais e todas as propriedades termodinâmicas da solução podem ser determinadas a partir de* μ_i se conhecemos os potenciais químicos em função de T, P e da composição. As derivadas parciais de μ_i em relação a T e P são iguais, respectivamente, a $-\bar{S}_i$ e $\bar{V}_i$ [Eqs. (9.30) e (9.31)]. A utilização de $\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$ [Eq. (9.28)] dá então $\bar{H}_i$. A utilização de $\bar{U}_i = \bar{H}_i - P\bar{V}_i$ (Probl. 9.19) e $\bar{C}_{P,i} = (\partial \bar{H}_i / \partial T)_{P,n_j}$ dá $\bar{U}_i$ e $\bar{C}_{P,i}$. Uma vez que as propriedades parciais molares μ_i, $\bar{S}_i$, $\bar{V}_i$ etc. sejam conhecidas, obtemos as propriedades da solução através de $G = \Sigma_i n_i\bar{G}_i$, $S = \Sigma_i n_i\bar{S}_i$, $V = \Sigma_i n_i\bar{V}_i$ etc. [Eq. (9.26)]. Observe que o conhecimento de V com função de T, P e da composição significa que as equações de estado da solução são conhecidas.

EXEMPLO 9.4 Emprego de μ_i para obtenção de $\bar{V}_i$

Determine $\bar{V}_i$ para um componente de uma mistura de gases ideais a partir de μ_i.

O potencial químico de um componente de uma mistura de gases ideais é [Eq. (6.4)]

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT\ln(P_i/P^\circ) = \mu_i^\circ(T) + RT\ln(x_i P/P^\circ)$$

O emprego de $\bar{V}_i = (\partial \mu_i / \partial P)_{T,n_j}$ [Eq. (9.31)] dá, em concordância com (9.11),

$$\bar{V}_i = RT\left(\frac{\partial \ln(x_i P/P^\circ)}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \frac{RT}{P}$$

Exercício

Utilize o resultado $\bar{V}_i = RT/P$ para verificar a relação $V = \Sigma_i n_i\bar{V}_i$ [Eq. (9.16)] para uma mistura de gases ideais.

Resumo

O volume molar parcial $\bar{V}_i$ do componente i em uma solução de volume V é definido como $\bar{V}_i \equiv (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$. O volume da solução é dado por $V = \Sigma_i n_i\bar{V}_i$. Existem equações semelhantes para outras propriedades extensivas (U, H, S, G etc.). Foram obtidas relações entre $\bar{G}_i$, $\bar{H}_i$, $\bar{S}_i$ e $\bar{V}_i$, que se assemelham às correspondentes relações entre G, H, S e V. Todas as propriedades termodinâmicas de uma solução podem ser obtidas se os potenciais químicos $\mu_i \equiv \bar{G}_i$ são conhecidos como funções de T, de P e da composição.

9.3 PROPRIEDADES DE MISTURA

Semelhantemente à definição $\Delta_{mis}V \equiv V - V^*$, a T e P constantes [Eq. (9.17)], podemos definir também outras propriedades de mistura para uma solução. Por exemplo,

$$\Delta_{mis}H \equiv H - H^*, \qquad \Delta_{mis}S \equiv S - S^*, \qquad \Delta_{mis}G \equiv G - G^*$$

onde H, S e G são propriedades da solução, enquanto H^*, S^* e G^* são propriedades dos componentes puros sem estarem misturados, nas mesmas T e P que a solução.

A propriedade de mistura fundamental é $\Delta_{mis}G = G - G^*$. A energia de Gibbs G da solução é dada por (9.23) como $G = \Sigma_i n_i\bar{G}_i$ (onde $\bar{G}_i$ é uma propriedade molar parcial). A energia de Gibbs G^* dos componentes sem misturar é $G^* = \Sigma_i n_i G^*_{m,i}$ (onde $G^*_{m,i}$ é a energia de Gibbs molar da substância pura i). Portanto,

$$\Delta_{mis}G \equiv G - G^* = \sum_i n_i(\bar{G}_i - G^*_{m,i}) \qquad T, P \text{ constante} \qquad (9.32)$$

que é semelhante a (9.17) para $\Delta_{mis}V$. Temos

$$\Delta_{mis}G = \Delta_{mis}H - T\,\Delta_{mis}S \qquad T, P \text{ constante} \qquad (9.33)$$

que é um caso especial de $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$ a T constante.

Assim como $\bar{S}_i$ e $\bar{V}_i$ podem ser determinados como derivadas parciais de $\bar{G}_i$ [Eqs. (9.30) e (9.31)], também $\Delta_{mis}S$ e $\Delta_{mis}V$ podem ser determinadas como derivadas parciais de $\Delta_{mis}G$. Obtendo a derivada $(\partial/\partial P)_{T,n_j}$ de (9.32), temos

$$\left(\frac{\partial \Delta_{mis}G}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \frac{\partial}{\partial P}\sum_i n_i(\bar{G}_i - G^*_{m,i}) = \sum_i n_i\left[\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} - \left(\frac{\partial G^*_{m,i}}{\partial P}\right)_T\right]$$

$$= \sum_i n_i(\bar{V}_i - V^*_{m,i})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{mis}G}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \Delta_{mis}V \qquad (9.34)$$

onde utilizamos (9.31), (4.51) e (9.17).

Semelhantemente, obtendo a derivada $(\partial/\partial T)_{P,n_j}$ de (9.32), determinamos (Probl. 9.21)

$$\left(\frac{\partial \Delta_{mis}G}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -\Delta_{mis}S \qquad (9.35)$$

As relações das propriedades molares parciais e as relações de propriedades de mistura da última seção e desta seção são facilmente escritas, uma vez que elas se assemelham às equações envolvendo G. Nesse sentido, (9.28) e (9.33) se parecem com $G = H - TS$, (9.30) e (9.35) se assemelham a $(\partial G/\partial T)_P = -S$ [Eq. (4.51)], e (9.31) e (9.34) se parecem com $(\partial G/\partial P)_T = V$ [Eq. (4.51)].

As variações $\Delta_{mis}V$, $\Delta_{mis}U$, $\Delta_{mis}H$ e $\Delta_{mis}C_P$ que acompanham a formação da solução são inteiramente devidas às variações das interações intermoleculares (tanto energéticas como estruturais). Entretanto, as variações de S, A e G não se devem somente a variações das interações intermoleculares, mas também ao inevitável aumento de entropia que acompanha a mistura de substâncias a T e P constantes e ao aumento simultâneo do volume que cada componente ocupa. Mesmo se as interações intermoleculares na solução são as mesmas que nas substâncias puras, ainda assim $\Delta_{mis}S$ e $\Delta_{mis}G$ serão diferentes de zero.

Poderíamos pensar que a T e P constantes, $\Delta_{mis}S$ será sempre positivo, pois intuitivamente uma solução parece estar mais desordenada que os componentes puros separados. É verdade que a contribuição do aumento de volume de cada componente para $\Delta_{mis}S$ é sempre positiva. Entretanto, a contribuição das mudanças das interações intermoleculares pode ser positiva ou negativa e algumas vezes é suficientemente negativa para compensar a contribuição do aumento de volume. Por exemplo, para a misturação de 0,5 mol de H_2O e 0,5 mol de $(C_2H_5)_2NH$, a 49°C e 1 atm, se obtém experimentalmente $\Delta_{mis}S = -8{,}8$ J/K. Esse resultado pode ser atribuído à ligação de hidrogênio entre a amina e a água ser mais forte que a média das forças de ligação de hidrogênio nos componentes puros. O processo de mistura nesse caso é muito exotérmico, de modo que ΔS_{viz} é maior que $|\Delta S_{sis}|$, ΔS_{univ} é positivo e $\Delta_{mis}G = \Delta_{mis}H - T\,\Delta_{mis}S$ é negativo (Fig. 9.5).

As propriedades de mistura $\Delta_{mis}V$, $\Delta_{mis}H$ e $\Delta_{mis}S$ nos informam sobre as interações intermoleculares existentes na solução quando elas são comparadas com as existentes nos componentes puros. Infelizmente, a interpretação de propriedades de mistura de líquidos em termos de interações moleculares é difícil; veja exemplos em *Rowlinson e Swinton*, cap. 5.

Figura 9.5

Propriedades termodinâmicas de mistura para soluções de água dietilamina a 49°C e 1 atm. Observa-se que $\Delta_{mis}S$ é negativa. n é o número total de mols.

Determinação Experimental das Propriedades de Mistura

$\Delta_{mis}V$ é facilmente determinada a partir de medidas da massa específica da solução e dos componentes puros ou a partir de medidas diretas da variação de volume no processo de mistura isotérmica dos componentes. $\Delta_{mis}H$ é facilmente determinada a T e P constantes em um calorímetro a pressão constante.

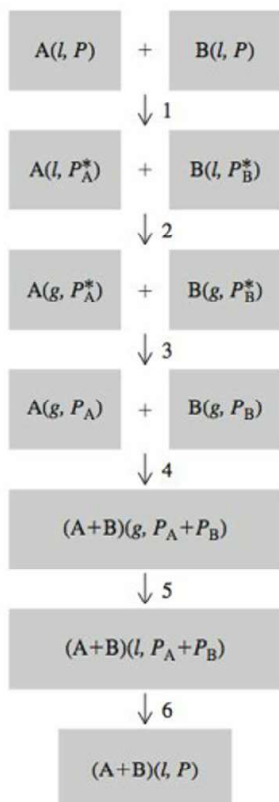



Figura 9.6

Processo isotérmico de seis etapas para converter os líquidos A e B puros, na pressão P, em uma solução de A + B a P. P_A^* e P_B^* são as pressões de vapor de A puro e B puro, e P_A e P_B são as pressões de vapor parciais da solução de A + B.

Como podemos obter $\Delta_{mis}G$? $\Delta_{mis}G$ é calculado a partir de medidas de pressão de vapor. Medimos as pressões parciais P_A e P_B dos componentes A e B no vapor em equilíbrio com a solução, e medimos as pressões de vapor P_A^* e P_B^* de A puro e B puro na temperatura da solução. O caminho isotérmico hipotético da Figura 9.6 inicia com os líquidos A e B puros a T e P e termina com a solução líquida a T e P. Portanto, ΔG para esse processo de seis etapas é igual a $\Delta_{mis}G$. Usamos as relações termodinâmicas para expressar ΔG de cada etapa em termos de P_A, P_B, P_A^* e P_B^*, obtendo dessa forma $\Delta_{mis}G$ em função dessas pressões de vapor. Se os gases A e B são considerados ideais e se desprezam as pequenas variações de G nas etapas 1 e 6, o resultado é (Probl. 9.64)

$$\Delta_{mis}G = n_A RT \ln(P_A/P_A^*) + n_B RT \ln(P_B/P_B^*)$$

O valor de $\Delta_{mis}S$ é determinado a partir de $\Delta_{mis}G$ e $\Delta_{mis}H$ utilizando $\Delta_{mis}G = \Delta_{mis}H - T\,\Delta_{mis}S$.

9.4 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MOLARES PARCIAIS

Volumes Molares Parciais

Um método para obter volumes molares parciais em uma solução de dois componentes que é mais exato que o método do coeficiente angular da Fig. 9.3 na Seção 9.2 é visto a seguir. Seja $n \equiv n_A + n_B$ o número total de mols da solução. Traçamos o gráfico de $\Delta_{mis}V/n$ [onde $\Delta_{mis}V$ é definido por (9.17)] contra a fração molar de B, x_B, e desenhamos a reta tangente à curva em um ponto correspondente a alguma composição x_B' (veja a Fig. 9.7). A interseção dessa reta tangente com o eixo $\Delta_{mis}V/n$ (em $x_B = 0$ e $x_A = 1$) dá o valor de $\bar{V}_A - V_{m,A}^*$ na composição x_B'; a interseção dessa reta tangente com a linha vertical $x_B = 1$ dá $\bar{V}_B - V_{m,B}^*$ em x_B'. (A demonstração dessas afirmações é esboçada no Probl. 9.26.) Como os volumes molares $V_{m,A}^*$ e $V_{m,B}^*$ são conhecidos, podemos então determinar os volumes molares parciais $\bar{V}_A$ e $\bar{V}_B$ em x_B'.

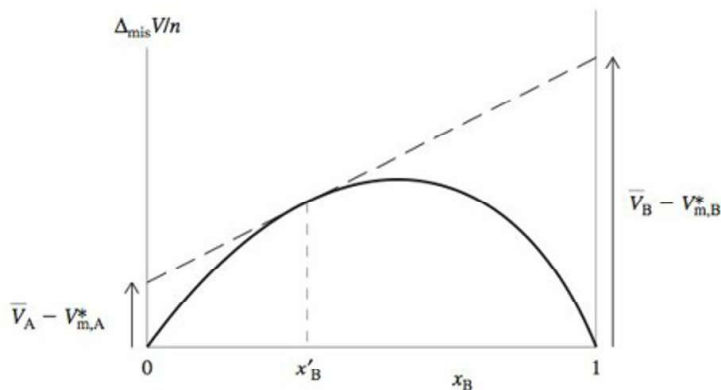



Figura 9.7

Método exato para determinar volumes molares parciais em uma solução de dois componentes.

EXEMPLO 9.5 Método da interseção para $\bar{V}_i$

Na Fig. 9.8 vemos o gráfico de $\Delta_{mis}V/n$ em função de $x_{C_2H_5OH}$ para soluções de água-etanol a 20°C e 1 atm. Use esse gráfico para obter os volumes molares parciais da água (W) e do etanol (E) em uma solução com $x_E = 0{,}5$, sabendo-se que, a 20°C e 1 atm, V_m é 18,05 cm³/mol para a água e 58,4 cm³/mol para o etanol.

A reta tangente à curva é traçada em $x_E = 0{,}5$. Sua interseção em $x_E = 0$ é em $-1{,}35$ cm³/mol, de modo que $\bar{V}_W - V_{m,W}^* = 1{,}35$ cm³/mol e $\bar{V}_W = 18{,}05$ cm³/mol $- 1{,}35$ cm³/mol $= 16{,}7$ cm³/mol em $x_E = 0{,}5$. A reta tangente intercepta $x_E = 1$ em $-0{,}8$ cm³/mol, de modo que $\bar{V}_E - V_{m,E}^* = -0{,}8$ cm³/mol e $\bar{V}_E = 57{,}6$ cm³/mol em $x_E = 0{,}5$.

Exercício

Utilize esses resultados para $\bar{V}_E$ e $\bar{V}_W$ e a equação $V = \Sigma_i n_i \bar{V}_i$ para calcular o volume de uma mistura de 0,50 mol de água e 0,50 mol de etanol a 20°C e 1 atm. Use $V = (V - V^*) + V^*$ e a Fig. 9.8 para calcular esse volume e compare os resultados. (*Respostas:* $37{,}1_5$ cm^3; $37{,}1_4$ cm^3.)

Exercício

Considere a Fig. 9.8 para determinar $\bar{V}_E$ e $\bar{V}_W$ em uma solução constituída de 3,50 mol de etanol e 1,50 mol de água a 20°C e 1 atm. (*Respostas:* 58,0 cm^3/mol; $16{,}0_5$ cm^3/mol.)

Traçando as retas tangentes em várias composições da solução na Fig. 9.8 e utilizando as interseções para determinar os volumes molares parciais nessas condições, obtemos os resultados que são mostrados na Fig. 9.9. Nessa figura vemos o gráfico de $\bar{V}_E$ e $\bar{V}_W$ contra a composição da solução. Observe que quando $\bar{V}_E$ está diminuindo, $\bar{V}_W$ está aumentando e vice-versa. Veremos na Seção 10.3 que $d\bar{V}_A$ e $d\bar{V}_B$ têm que ter sinais opostos em uma solução de dois componentes a T e P constantes. O valor limite de $\bar{V}_E$ em $x_E = 1$ é o volume molar do etanol puro.

Um terceiro modo de calcular volumes molares parciais é ajustar um polinômio em n_B aos dados do volume da solução, obtidos com n_A constante. Derivando temos então $\bar{V}_B$. Veja o Probl. 9.25.

Entalpias, Entropias e Energias de Gibbs Molares Parciais

Semelhantemente a $V = \Sigma_i n_i \bar{V}_i$, a entalpia H de uma solução é dada por $H = \Sigma_i n_i \bar{H}_i$ [Eq. (9.26)], onde a entalpia molar parcial $\bar{H}_i$ da substância i é $\bar{H}_i \equiv (\partial H / \partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$ [Eq. (9.20)]. A entalpia de mistura para a formação da solução a partir de seus componentes puros a T e P constantes é $\Delta_{mis}H = H - H^* = \Sigma_i n_i(\bar{H}_i - H^*_{m,i})$ que é semelhante a (9.17) para $\Delta_{mis}V$. Para uma solução de dois componentes

$$\Delta_{mis}H = n_A(\bar{H}_A - H^*_{m,A}) + n_B(\bar{H}_B - H^*_{m,B}) \quad (9.36)$$

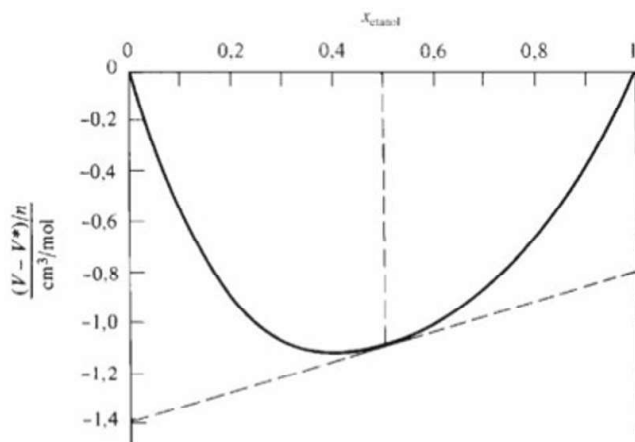



Figura 9.8

$\Delta_{mis}V/n$ para soluções água-etanol a 20°C e 1 atm. A reta tangente é utilizada para determinar os volumes molares parciais quando a fração molar de etanol é 0,5.

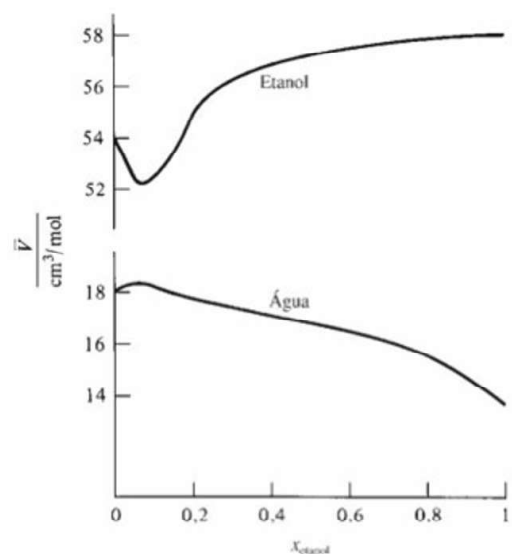



Figura 9.9

Volumes molares parciais em soluções água-etanol a 20°C e 1 atm.

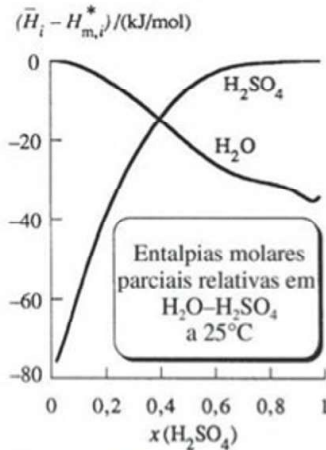



Figura 9.10

Entalpias molares parciais relativas para soluções de H_2O–H_2SO_4 a 25°C e 1 atm. [Dados de F. J. Zeleznik, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20**, 1157 (1991).]

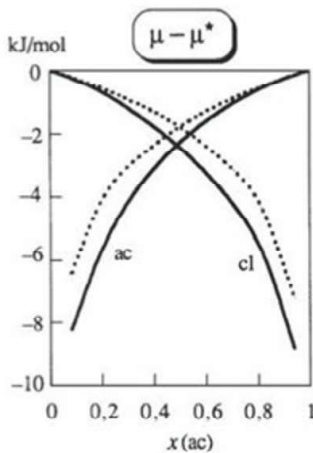



Figura 9.11

Energias de Gibbs molares parciais relativas (potenciais químicos) para soluções de acetona-clorofórmio a 35°C e 1 atm. As linhas pontilhadas são para uma solução ideal [Eq. (9.42).]

Embora possamos medir o volume V de uma solução, não podemos medir sua entalpia H, uma vez que somente podemos medir as diferenças de entalpia. Por isso, consideramos a entalpia da solução relativa à entalpia de algum sistema de referência, que podemos considerar como sendo os componentes sem misturar.

Semelhantemente ao procedimento da Fig. 9.8, fazemos o gráfico de $\Delta_{mis}H/n$ em função de x_B e traçamos a reta tangente para alguma composição x'_B. As interseções da reta tangente em $x_B = 0$ e $x_B = 1$ proporcionam $\bar{H}_A - H^*_{m,A}$ e $\bar{H}_B - H^*_{m,B}$, respectivamente, para x'_B. Assim, determinamos as entalpias molares parciais relativas às entalpias molares dos componentes puros. A Fig. 9.10 mostra as entalpias molares parciais relativas para soluções de H_2O-H_2SO_4 a 25°C e 1 atm.

A partir de dados experimentais de $\Delta_{mis}S$ e $\Delta_{mis}G$ podemos obter entropias e energias de Gibbs molares parciais relativas, $\bar{S}_i - S^*_{m,i}$ e $\mu_i - \mu_i^*$, seguindo o mesmo procedimento que para $\bar{H}_i - H^*_{m,i}$. As curvas contínuas na Figura 9.11 mostram $\mu_i - \mu_i^*$ para os componentes das soluções de acetona-clorofórmio a 35°C e 1 atm. Observe que μ_i tende a $-\infty$ quando x_i tende a 0. [Isso ocorre porque o soluto i obedece a Eq. (9.57) em altas diluições.] Encontramos que $\bar{S}_i$ tende a $+\infty$ quando x_i tende a 0. [veja a Eq. (9.28)].

Calores Integrais e Diferenciais de Solução

Para uma solução com dois componentes, a propriedade $\Delta_{mis}H/n_B$ é chamada *calor integral de solução por mol de B* no solvente A e é simbolizada por $\Delta H_{int,B}$:

$$\Delta H_{int,B} \equiv \Delta_{mis}H/n_B \tag{9.37}$$

onde $\Delta_{mis}H$ é dado por (9.36). $\Delta H_{int,B}$ é uma propriedade intensiva que depende de T, P e x_B. Fisicamente, $\Delta H_{int,B}$ é numericamente igual ao calor absorvido pelo sistema quando 1 mol de B puro é adicionado, a T e P constantes, a suficiente A puro para formar uma solução com a fração molar desejada de B, x_B. O limite de $\Delta H_{int,B}$ quando a fração molar do solvente x_A tende a 1 é o *calor integral de solução a diluição infinita* $\Delta H^{\infty}_{int,B}$ *por mol de* B em A. A propriedade $\Delta H^{\infty}_{int,B}$ é igual ao calor absorvido pelo sistema quando se dissolve 1 mol do soluto B em uma quantidade infinita do solvente A, a T e P constantes. Na Fig. 9.12 observa-se o gráfico de $\Delta H_{int,H_2SO_4}$ em função de $x_{H_2SO_4}$ para H_2SO_4 em água a 25°C e 1 atm. Em $x_B = 1$, $\Delta H_{int,B} = 0$, pois $\Delta_{mis}H = 0$ e $n_B \neq 0$ quando $x_B = 1$.

O calor integral de solução por mol de B supõe a adição de 1 mol de B ao solvente A puro para formar a solução, um processo no qual a fração molar de B varia desde zero até seu valor final x_B. Admita, pelo contrário, que adicionamos (a T e P constantes) 1 mol de B a um volume infinito de solução cuja fração molar de B é x_B. A composição da solução permanecerá constante durante esse processo. A variação de entalpia por mol de B adicionado, quando B é adicionado a T e P constantes a uma solução de composição constante, se denomina *calor diferencial de solução* de B em A, e é simbolizado por $\Delta H_{dif,B}$. A propriedade $\Delta H_{dif,B}$ é uma propriedade intensiva que depende de T, de P e da composição da solução. A partir das definições anteriores, segue que à diluição infinita os calores integral e diferencial de solução tornam-se iguais: $\Delta H^{\infty}_{int,B} = \Delta H^{\infty}_{dif,B}$ [veja as Figs. 9.10 e 9.12, e a Eq. (9.38)].

Em vez de imaginar uma solução de volume infinito, podemos imaginar a adição, a T e P constantes, de uma quantidade infinitesimal dn_B de B a uma solução de volume finito e composição x_B. Se dH é a variação de entalpia para esse processo infinitesimal, então $\Delta H_{dif,B} = dH/dn_B$ na composição x_B. Quando se adicionam dn_B mols de B puro à solução a T e P constantes, a entalpia da solução varia de $dH_{solução} = \bar{H}_B dn_B$ [esse resultado segue da definição $\bar{H}_B \equiv (\partial H_{solu} / \partial n_B)_{T,P,n_A}$] e a entalpia de B puro varia de $dH^*_B = -H^*_{m,B}\, dn_B$ (uma vez que $H^*_B = n_B H^*_{m,B}$). A variação total de entalpia para essa adição é então $dH = \bar{H}_B dn_B - H^*_{m,B} dn_B$, e $\Delta H_{dif} \equiv dH/dn_B = \bar{H}_B - H^*_{m,B}$. Assim,

$$\Delta H_{dif,B} = \bar{H}_B - H^*_{m,B} \tag{9.38}$$

O calor diferencial de solução de B é igual à entalpia molar parcial de B na solução menos a entalpia molar de B puro. A Fig. 9.10 mostra o gráfico dos calores diferenciais de solução para soluções de H_2O-H_2SO_4 a 25°C; nesse caso, tanto a H_2O como o H_2SO_4 podem ser considerados como o solvente. Conforme observado após a Eq. (9.36), $\Delta H_{dif,B} = \bar{H}_B - H^*_{m,B}$ pode ser determinado a partir da interseção da reta tangente no gráfico de $\Delta_{mis}H/n$ em função

de x_B. Na Fig. 9.13 vemos o gráfico de $\Delta_{mis}H/n$ para soluções de $H_2O + H_2SO_4$, a 25°C e 1 atm. Essa figura pode ser aplicada para se determinar o ΔH_{dif} (Probl. 9.27).

Alguns valores dos calores diferenciais de solução (entalpias molares parciais relativas) de diversos solutos em solução aquosa à diluição infinita, a 25°C e 1 bar, são:

Soluto	NaCl	K_2SO_4	LiOH	CH_3COOH	CH_3OH	$CO(NH_2)_2$
$(\bar{H}_B^\infty - H_{m,B}^*)/(\text{kJ/mol})$	3,9	23,8	−23,6	−1,5	−7,3	15,1

Se B é um sólido a 25°C, o valor de $H_{m,B}^*$ nessa tabela se refere a B sólido. A dissolução de uma quantidade diminuta de NaCl em água a 25°C é um processo endotérmico, enquanto a dissolução de uma pequena quantidade de LiOH em água é exotérmica.

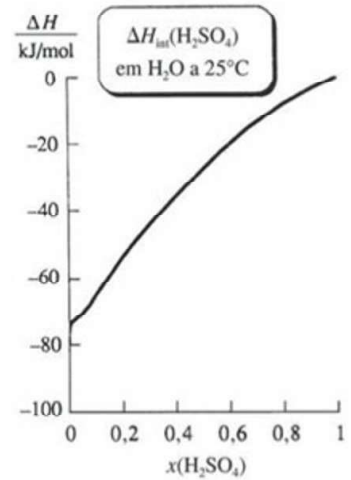



Figura 9.12

Calor integral de solução de H_2SO_4 em água, a 25°C e 1 atm, contra a fração molar de H_2SO_4.

Figura 9.13

$\Delta_{mis}H/n$ para soluções de $H_2O + H_2SO_4$, a 25°C e 1 atm.

9.5 SOLUÇÕES IDEAIS

A discussão das Seções 9.1 a 9.4 se aplica a todas as soluções. O resto deste capítulo trata de tipos especiais de soluções. Nesta seção e na próxima vamos considerar as soluções ideais.

A imagem molecular de uma mistura de gases ideais é aquela em que não existem interações intermoleculares. Para uma fase condensada (sólida ou líquida), as moléculas estão próximas entre si, e jamais poderíamos admitir, sem fazer uma grande aproximação, que não existem interações intermoleculares. Nossa imagem molecular de uma **solução ideal** líquida ou sólida (também chamada de **mistura ideal**) será a de *uma solução onde as moléculas das várias espécies são tão semelhantes umas às outras que a substituição de moléculas de uma espécie por moléculas de outra espécie não altera a estrutura espacial ou a energia de interação intermolecular na solução.*

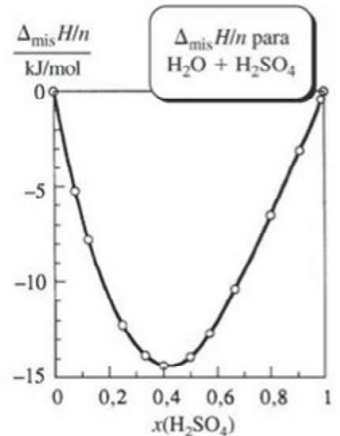
Consideremos uma solução de duas espécies B e C. Para evitar variações na estrutura espacial dos líquidos (ou sólidos) ao misturar B e C, as moléculas de B devem ter essencialmente o mesmo tamanho e a mesma forma das moléculas de C. Para prevenir variações na energia de interação intermolecular durante a mistura, as energias de interação intermolecular devem ser essencialmente as mesmas para os pares de moléculas B-B, B-C e C-C.

A situação mais parecida com essa ocorre nas espécies isotópicas; por exemplo, uma mistura de $^{12}CH_3I$ e $^{13}CH_3I$. [Estritamente falando, mesmo nesse caso existiriam pequenos desvios do comportamento ideal. A diferença das massas dos isótopos provoca uma diferença nas magnitudes das vibrações moleculares do ponto zero (Capítulo 20), fazendo com que as distâncias de ligação e os momentos de dipolos das duas espécies isotópicas sejam, muito ligeiramente, diferentes. Logo, os tamanhos moleculares e as forças intermoleculares vão diferir *muito* ligeiramente para as espécies isotópicas.] Além das espécies isotópicas, existem alguns pares de líquidos para os quais se espera interações intermoleculares B-B, B-C e C-C bastante semelhantes e volumes moleculares de B e C muito parecidos. Logo, para esses pares esperaríamos um comportamento próximo de uma solução ideal. Alguns exemplos são benzeno–tolueno, $n\text{-}C_7H_{16}-n\text{-}C_8H_{18}$, $C_2H_5Cl-C_2H_5Br$ e $C(CH_3)_4-Si(CH_3)_4$.

O modelo de solução ideal serve como ponto de referência para se discutir o comportamento das soluções reais. Os desvios do comportamento ideal são devidos à diferença entre as interações intermoleculares B-B, B-C e C-C e entre as diferenças de tamanho e forma das moléculas B e C. Esses desvios podem nos proporcionar alguma informação sobre as interações intermoleculares na solução.

A definição molecular de uma solução ideal dada anteriormente não é aceitável em termodinâmica, que é uma ciência macroscópica. Para chegar a uma definição termodinâmica de uma solução ideal, vamos examinar os dados de $\Delta_{mis}G$. Verificamos que quando dois líquidos B e C, cujas moléculas são muito semelhantes entre si, são misturados a T e P constantes, os dados experimentais de $\Delta_{mis}G$ (obtidos de medidas de pressão de vapor — Seção 9.3) satisfazem à seguinte equação para todas as composições da solução:

$$\Delta_{mis}G = RT(n_B \ln x_B + n_C \ln x_C) \quad \text{solução ideal; } T, P \text{ constantes} \qquad (9.39)$$

onde n_B, n_C, x_B e x_C são os números de mols e as frações molares de B e C na solução, e R é a constante dos gases. Por exemplo, os dados de $\Delta_{mis}G$ para soluções de ciclopentano (C_5H_{10}) e cicloexano (C_6H_{12}), a 25°C e 1 atm, comparados com os valores da solução ideal $\Delta_{mis}G^{id}$

calculados a partir de (9.39), são [M. B. Ewing e K. N. Marsh, *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 395 (1974)]:

$x_{C_6H_{12}}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8
$(\Delta_{mis}G/n)$/(J/mol)	−807	−1242	−1517	−1672	−1722	−1672	−1242
$(\Delta_{mis}G^{id}/n)$/(J/mol)	−806	−1240	−1514	−1668	−1718	−1668	−1240

onde $n \equiv n_C + n_B$. Para uma solução de C_6H_6 e C_6D_6 (onde D ≡ ^{2}H) com $x_{C_6H_6} = 0{,}5$, os valores experimentais de $\Delta_{mis}G$ contra os da solução ideal a várias temperaturas são [G. Jakli *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **68**, 3177 (1978)]:

t	10°C	25°C	50°C	80°C
$(\Delta_{mis}G/n)$/(J/mol)	−1631,2	−1717,7	−1861,8	−2034,7
$(\Delta_{mis}G^{id}/n)$/(J/mol)	−1631,8	−1718,3	−1862,3	−2035,2

Podemos mostrar por que provavelmente (9.39) é válida para soluções ideais. A partir da definição molecular, é evidente que a formação de uma solução ideal a partir de seus componentes puros, a T e P constantes, não é acompanhada por variações na energia ou no volume: $\Delta_{mis}U = 0$ e $\Delta_{mis}V = 0$. Portanto, $\Delta_{mis}H = \Delta_{mis}U + P\,\Delta_{mis}V = 0$.

O que ocorre com $\Delta_{mis}S$? $\Delta_{mis}S$ é o valor de ΔS para o processo da Fig. 9.14. Encontramos na Seção 3.7 que para um processo em um sistema fechado, $\Delta S \equiv S_2 - S_1 = k \ln (p_2/p_1)$ [Eq. (3.53)], onde p_1 e p_2 são as probabilidades dos estados inicial e final e k é a constante de Boltzmann. No estado inicial, todas as moléculas de B estão na parte esquerda do recipiente e todas as moléculas de C na parte direita. No estado final as moléculas de B e C se encontram distribuídas uniformemente ao longo de todo o recipiente, sem nenhuma variação de T ou P. A única diferença entre os estados inicial e final é na distribuição espacial das moléculas. Como as moléculas de B e de C não têm nenhuma diferença de interações intermoleculares, tamanhos e formas, elas não têm nenhuma preferência quanto às suas localizações e se distribuirão aleatoriamente no recipiente. Procuramos a razão entre as probabilidades p_2/p_1 para a condição de distribuição espacial aleatória no estado 2, onde cada uma das moléculas não tem nenhuma preferência de que moléculas são suas vizinhanças.

Figura 9.14

Processo de mistura de dois líquidos a T e P constantes.

Poderíamos usar a teoria de probabilidades para calcular p_1 e p_2, mas isso não é necessário porque já tratamos anteriormente com a mesma situação de distribuição aleatória de duas espécies em um recipiente. Quando se misturam dois gases ideais a T e P constantes, existe uma distribuição aleatória das moléculas de B e C. Tanto para uma mistura de gases ideais como para uma solução ideal, a probabilidade de que uma molécula qualquer esteja na parte esquerda da mistura é igual a $V_B^* / (V_B^* + V_C^*) = V_B^*/V$, onde V_B^* e V_C^* são os volumes de B e C antes da mistura e V é o volume de mistura. Portanto, p_1 e p_2 serão as mesmas para uma solução ideal e para uma mistura de gases ideais, e $\Delta_{mis}S$, que é igual a $k \ln (p_2/p_1)$, será a mesma para soluções ideais e para misturas de gases ideais.

Para gases ideais, a Eq. (3.32) proporciona

$$\Delta_{mis}S = -n_B R \ln (V_B^*/V) - n_C R \ln (V_C^*/V)$$

e essa equação dá $\Delta_{mis}S$ para soluções ideais. Como as moléculas de B e C têm o mesmo tamanho e as mesmas forças intermoleculares, B e C têm volumes molares iguais: $V_{m,B}^* = V_{m,C}^*$. A substituição de $V_B^* = n_B V_{m,B}^*$, $V_C^* = n_C V_{m,C}^* = n_C V_{m,B}^*$ e $V = V_B^* + V_C^* = (n_B + n_C)/V_{m,B}^*$ na equação anterior para $\Delta_{mis}S$ dá $\Delta_{mis}S = -n_B R \ln x_B - n_C R \ln x_C$ para uma solução ideal.

A substituição de $\Delta_{mis}H = 0$ e $\Delta_{mis}S = -n_B R \ln x_B - n_C R \ln x_C$ em $\Delta_{mis}G = \Delta_{mis}H - T\,\Delta_{mis}S$ dá então a Eq. (9.39) de $\Delta_{mis}G$ observada experimentalmente para as soluções ideais.

Pode parecer surpreendente que uma equação como (9.39), que se aplica a misturas ideais *líquidas* e *sólidas*, contenha a constante R dos *gases*. Entretanto, R é uma constante muito mais fundamental do que simplesmente o limite de PV/nT para um gás a pressão zero. R (na forma $R/N_A = k$) aparece na equação fundamental (3.52) da entropia e em outras equações fundamentais da mecânica estatística (Capítulo 21).

Como foi observado na Seção 9.2, os potenciais químicos μ_i na solução são as propriedades termodinâmicas fundamentais, de modo que, agora, vamos deduzi-los a partir da $\Delta_{\text{mis}}G$ dada por (9.39). Temos que $\Delta_{\text{mis}}G = G - G^* = \Sigma_i n_i\mu_i - \Sigma_i n_i\mu_i^*$ [Eq. (9.32)]. Para uma solução ideal, $\Delta_{\text{mis}}G = RT\,\Sigma_i n_i \ln x_i$ [Eq. (9.39)]. Igualando essas duas expressões para $\Delta_{\text{mis}}G$, obtemos

$$\sum_i n_i\mu_i = \sum_i n_i(\mu_i^* + RT\ln x_i) \tag{9.40}$$

onde foram utilizadas as propriedades de somatórios dadas por (1.50). O único modo de essa última equação poder ser válida para todos os valores de n_i é se (veja o Probl. 9.63 para uma dedução rigorosa)

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT\ln x_i \qquad \text{solução ideal} \tag{9.41}$$

onde (como $\Delta_{\text{mis}}G$ está a T e P constantes) $\mu_i^*(T, P)$ é o potencial químico da substância pura i a temperatura T e pressão P da solução.

Vamos adotar (9.41) como a definição termodinâmica de uma **solução ideal**. *Uma solução é ideal se o potencial químico de cada componente da solução obedece (9.41) para todas as composições da solução e para um intervalo de T e P.*

Assim como a lei do gás ideal $PV = nRT$ é alcançada no limite quando a massa específica do gás tende a zero, a lei da solução ideal (9.41) tende a se tornar válida no limite em que os componentes da solução são cada vez mais parecidos entre si, sem que, no entanto, cheguem a ser idênticos.

Na Figura 9.15 se representa graficamente μ_i em função de x_i, a T e P constantes para uma solução ideal, onde $\mu_i = \mu_i^* + RT\ln x_i$. Quando $x_i \to 0$, $\mu_i \to -\infty$. Conforme x_i aumenta, μ_i aumenta, alcançando o potencial químico μ_i^* do componente i puro no limite $x_i = 1$. Lembre do resultado geral em que μ_i de uma substância em uma fase tem que aumentar quando a fração molar x_i do componente i aumenta a T e P constantes [Eq. (4.90)].

Resumo

Os dados de $\Delta_{\text{mis}}G$ (obtidos de medidas de pressão de vapor) e argumentos da mecânica estatística mostram que em soluções onde as moléculas de espécies distintas são extremamente parecidas entre si quanto à forma, tamanho e interações intermoleculares, o potencial químico de cada espécie é dado por $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT\ln x_i$; um solução desse tipo é denominada de solução ideal.

9.6 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS SOLUÇÕES IDEAIS

Na última seção partimos da definição molecular de uma solução ideal e chegamos à definição termodinâmica (9.41). Esta seção utiliza os potenciais químicos (9.41) para deduzir as propriedades termodinâmicas das soluções ideais. Antes de fazer isso, primeiro definimos os estados padrão dos componentes das soluções ideais.

Estados-Padrão

Os estados-padrão para substâncias puras foram definidos na Seção 5.1, e para os componentes de uma mistura de gases ideais na Seção 6.1. O **estado-padrão** de cada componente i em uma solução líquida ideal é definido como o líquido i puro na temperatura T e na pressão P da solução. Para soluções sólidas, usamos os sólidos puros. Temos $\mu_i^\circ = \mu_i^*(T, P)$, onde, como sempre, *o símbolo de grau sobrescrito representa o estado-padrão e a presença de um asterisco como sobrescrito indica uma substância pura.* Portanto, a definição (9.41) de solução ideal é

$$\mu_i = \mu_i^* + RT\ln x_i \qquad \text{solução ideal} \tag{9.42*}$$

$$\mu_i^\circ \equiv \mu_i^*(T, P) \qquad \text{solução ideal} \tag{9.43*}$$

onde μ_i é o potencial químico do componente i presente com fração molar x_i em uma solução ideal à temperatura T e à pressão P, e μ_i^* é o potencial químico de i puro na temperatura e pressão da solução.

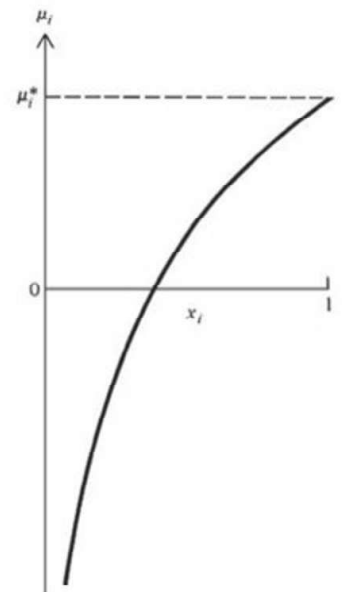



Figura 9.15

Representação gráfica do potencial químico μ_i de um componente de uma solução ideal contra x_i a T e P constantes.

Propriedades de Mistura

Se conhecemos propriedades de mistura como $\Delta_{\text{mis}}G$, $\Delta_{\text{mis}}V$ e $\Delta_{\text{mis}}H$, então conhecemos os valores de G, V, H etc. da solução em relação aos valores dos componentes puros. Todas as propriedades de mistura são obtidas diretamente dos potenciais químicos (9.42).

Temos que $\Delta_{\text{mis}}G = G - G^* = \Sigma_i n_i(\mu_i - \mu_i^*)$ [Eqs. (9.32) e (9.22)]. A Eq. (9.42) dá que $\mu_i - \mu_i^* = RT \ln x_i$. Portanto,

$$\Delta_{\text{mis}}G = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad \text{solução ideal; } T, P \text{ constantes} \qquad (9.44)$$

que é igual a (9.39). Como $0 < x_i < 1$, temos que $\ln x_i < 0$ e $\Delta_{\text{mis}}G < 0$, como tem que ser verdade em um processo irreversível (espontâneo) a T e P constantes.

A partir de (9.34), $\Delta_{\text{mis}}V = (\partial \Delta_{\text{mis}}G / \partial P)_{T,n_i}$. Mas, para uma solução ideal, $\Delta_{\text{mis}}G$ dada por (9.44) não depende de P. Portanto,

$$\Delta_{\text{mis}}V = 0 \qquad \text{solução ideal; } T, P \text{ constantes} \qquad (9.45)$$

Não existe variação de volume na formação de uma solução ideal a partir de seus componentes a T e P constantes, como esperado da definição molecular (Seção 9.5).

A partir de (9.35), $\Delta_{\text{mis}}S = -(\partial \Delta_{\text{mis}}G / \partial T)_{P,n_i}$. Obtendo $\partial/\partial T$ de (9.44), temos

$$\Delta_{\text{mis}}S = -R \sum_i n_i \ln x_i \qquad \text{solução ideal; } T, P \text{ constantes} \qquad (9.46)$$

que é positiva. $\Delta_{\text{mis}}S$ é a mesma para soluções ideais que para gases ideais [Eq. (3.33)].

A partir de $\Delta_{\text{mis}}G = \Delta_{\text{mis}}H - T\,\Delta_{\text{mis}}S$, de (9.44) e (9.46) obtemos

$$\Delta_{\text{mis}}H = 0 \qquad \text{solução ideal; } T, P \text{ constantes} \qquad (9.47)$$

Não existe calor de mistura na formação de uma solução ideal a T e P constantes.

A partir de $\Delta_{\text{mis}}H = \Delta_{\text{mis}}U + P\,\Delta_{\text{mis}}V$ a T e P constantes e das Eqs. (9.45) e (9.47), temos $\Delta_{\text{mis}}U = 0$ quando se forma uma solução ideal a T e P constantes, como esperado a partir da imagem molecular.

A Figura 9.16 representa graficamente $\Delta_{\text{mis}}G/n$, $\Delta_{\text{mis}}H/n$ e $T\,\Delta_{\text{mis}}S/n$ para uma solução ideal de dois componentes em função da fração molar de B, x_B a 25°C, onde $n \equiv n_B + n_C$.

Pressão de Vapor

Se a pressão aplicada sobre uma solução líquida ideal é reduzida até que a solução comece a vaporizar, obtemos um sistema bifásico com a solução em equilíbrio com seu vapor. Como veremos, as frações molares na fase vapor geralmente serão diferentes daquelas na fase líquida. Sejam $x_1^v, x_2^v, \ldots, x_i^v, \ldots$ as frações molares na fase vapor em equilíbrio, à temperatura

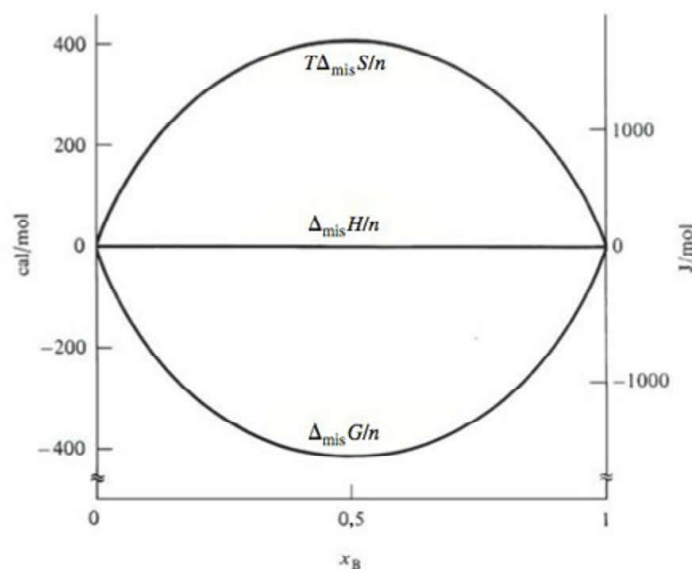



Figura 9.16

Propriedades de mistura para uma solução ideal de dois componentes em função da composição a 25°C.

T, com uma solução líquida ideal, cujas frações molares são $x_1^l, x_2^l, \ldots, x_i^l, \ldots$ (Fig. 9.17). A pressão de vapor é P e é igual à soma das pressões parciais dos gases: $P = P_1 + P_2 + \ldots + P_i + \ldots$, onde $P_i \equiv x_i^v P$ [Eq. (1.23)]. A pressão do sistema é igual à pressão de vapor P. Vamos agora deduzir a equação da pressão de vapor de uma solução ideal.

Figura 9.17

Uma solução ideal em equilíbrio com seu vapor (v).

A condição de equilíbrio de fases entre uma solução ideal e seu vapor é $\mu_i^l = \mu_i^v$ [Eq. (4.88)] para cada substância i, onde μ_i^l e μ_i^v são os potenciais químicos de i na solução líquida e no vapor, respectivamente. Vamos admitir que o vapor é uma mistura de gases ideais, o que é uma suposição muito boa às pressões baixas e moderadas em que as soluções são geralmente estudadas. Em uma mistura de gases ideais, $\mu_i^v = \mu_i^{\circ v} + RT \ln (P_i/P_0)$ [Eq. (6.4)], onde $\mu_i^{\circ v}$ é o potencial químico do gás ideal i puro a T e $P° \equiv 1$ bar, e P_i é a pressão parcial de i no vapor em equilíbrio com a solução. A substituição dessa expressão de μ_i^v e de $\mu_i^l = \mu_i^{*l} + RT \ln x_i^l$ [Eq. (9.42)] para a solução ideal μ_i^l na condição de equilíbrio $\mu_i^l = \mu_i^v$ dá

$$\mu_i^l = \mu_i^v$$

$$\mu_i^{*l}(T, P) + RT \ln x_i^l = \mu_i^{\circ v}(T) + RT \ln (P_i/P°) \tag{9.48}$$

Seja P_i^* a pressão de vapor do líquido i puro à temperatura T. Para o equilíbrio entre o líquido puro i e seu vapor, temos que $\mu_i^{*l}(T, P) = \mu_i^{*v}(T, P_i^*)$ ou [Eq. (6.4)]

$$\mu_i^{*l}(T, P_i^*) = \mu_i^{\circ v}(T) + RT \ln (P_i^*/P°) \tag{9.49}$$

Subtraindo (9.49) de (9.48), temos

$$\mu_i^{*l}(T, P) - \mu_i^{*l}(T, P_i^*) + RT \ln x_i^l = RT \ln (P_i/P_i^*) \tag{9.50}$$

Para os líquidos, μ_i^* (que é igual a $G_{m,i}^*$) varia de forma muito lenta com a pressão (Seção 4.5), de modo que é uma aproximação excelente considerar $\mu_i^{*l}(T, P) = \mu_i^{*l}(T, P_i^*)$ (a menos que a pressão seja muito elevada). Nesse caso, a Eq. (9.50) se simplifica para $RT \ln x_i^l = RT \ln (P_i/P_i^*)$. Se $\ln a = \ln b$, então $a = b$. Portanto, $x_i^l = P_i/P_i^*$ e

$$P_i = x_i^l P_i^* \quad \text{solução ideal, vapor ideal, } P \text{ não muito alta} \qquad \textbf{(9.51)*}$$

Na **lei de Raoult** (9.51), P_i é a pressão parcial da substância i no vapor em equilíbrio com uma solução líquida ideal à temperatura T, x_i^l é a fração molar de i na solução ideal, e P_i^* é a pressão de vapor do líquido puro i na mesma temperatura T da solução. Observe que quando x_i^l tende a 1 em (9.51), P_i tende a P_i^*, como deve ser. Quando x_i^l aumenta, tanto o potencial químico μ_i^l (Fig. 9.15) como a pressão de vapor parcial P_i aumentam. Lembre que μ_i é uma medida da tendência de escape de i de uma fase. Como $P_i = x_i^v P$ [Eq. (1.23)], a lei de Raoult pode ser escrita na forma

$$x_i^v P = x_i^l P_i^* \tag{9.52}$$

onde P é a pressão de vapor (total) da solução ideal.

A pressão de vapor P em equilíbrio com uma solução ideal é a soma das pressões parciais. Para uma solução de dois componentes, a lei de Raoult dá

$$P = P_B + P_C = x_B^l P_B^* + x_C^l P_C^* = x_B^l P_B^* + (1 - x_B^l) P_C^* \tag{9.53}$$

$$P = (P_B^* - P_C^*) x_B^l + P_C^* \tag{9.54}$$

A uma temperatura fixa, P_B^* e P_C^* são constantes, e a pressão de vapor P da solução ideal de dois componentes varia linearmente com x_B^l. Quando $x_B^l = 0$, temos C puro e $P = P_C^*$. Quando $x_B^l = 1$, a solução é B puro e $P = P_B^*$. A Fig. 9.18*a* mostra as pressões parciais da lei de Raoult P_B e P_C [Eq. (9.51)] e a pressão de vapor total P de uma solução ideal em função da composição a T constante. Uma solução quase ideal, como a de benzeno-tolueno, mostra uma curva de pressão de vapor que se ajusta muito bem à Fig. 9.18*a*. A Fig. 9.18*b* representa graficamente x_B^v contra x_B^l em uma solução ideal de dois componentes para os três casos: $P_B^* = 3P_C^*$, $P_B^* = P_C^*$ e $P_B^* = P_C^*/3$. Observe que o vapor é mais rico que o líquido no componente mais volátil. Por exemplo, se $P_B^* > P_C^*$, então $x_B^v > x_B^l$. As curvas são calculadas a partir das Eqs. (9.52) e (9.54); veja o Probl. 9.40.

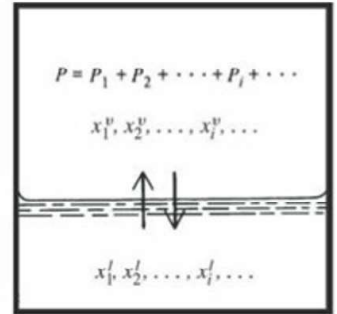
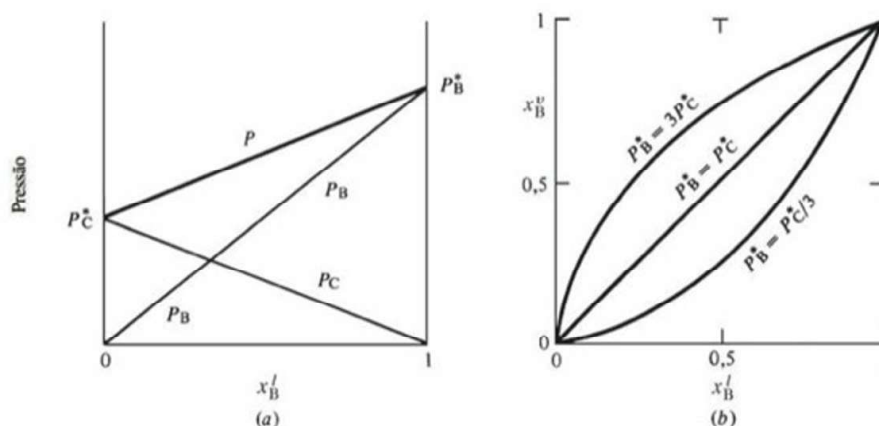



Figura 9.18

(*a*) Pressões parciais P_B e P_C e pressão de vapor (total) $P = P_B + P_C$ acima de uma solução ideal em função da composição a T constante. (*b*) Fração molar de B na fase vapor contra x_B^l para uma solução ideal de B + C, representada graficamente para três razões diferentes entre as pressões de vapor dos componentes puros, P_B^*/P_C^*.

Ao deduzir a lei de Raoult, temos desprezado o efeito de uma variação de pressão sobre G_m^* dos componentes líquidos e temos admitido que os gases são ideais. Nas pressões entre 0 e 1 atm, nas quais as soluções normalmente são estudadas, o efeito das variações de pressão sobre G_m^* dos líquidos é desprezível; o efeito da não idealidade do vapor, embora pequeno, *não* é geralmente desprezível e deve ser incluído em trabalhos precisos. Veja a Seção 10.10, V. Fried, *J. Chem. Educ.*, **45**, 720 (1968) e *McGlashan*, sec. 16.7.

EXEMPLO 9.6 Lei de Raoult

A pressão de vapor do benzeno é 74,7 torr a 20°C, e a pressão de vapor do tolueno é 22,3 torr a 20°C. Uma determinada solução de benzeno e tolueno a 20°C tem uma pressão de vapor de 46,0 torr. Determine a fração molar de benzeno nessa solução e no vapor acima dessa solução.

As moléculas do benzeno (*b*) e do tolueno (*t*) são muito parecidas, de modo que é uma boa aproximação admitir uma solução ideal e utilizar a lei de Raoult (9.51). A pressão de vapor da solução é

$$46{,}0 \text{ torr} = P_b + P_t = x_b^l P_b^* + x_t^l P_t^* = x_b^l(74{,}7 \text{ torr}) + (1 - x_b^l)(22{,}3 \text{ torr})$$

Resolvendo, encontramos que $x_b^l = 0{,}452$. A pressão de vapor parcial do benzeno é $P_b = x_b^l P_B^* = 0{,}452(74{,}7 \text{ torr}) = 33{,}8$ torr. A fração molar do benzeno na fase vapor é $x_b^v = P_b/P = 33{,}8/46{,}0 = 0{,}735$ [Eq. (1.23)].

Exercício

Uma solução a 20°C é constituída de 1,50 mol de benzeno e 3,50 mol de tolueno. Determine a pressão e a fração molar do benzeno para o vapor em equilíbrio com a sua solução. Neste exercício e no próximo, use os dados do exemplo anterior. (*Resposta:* 38,0 torr, 0,589.)

Exercício

O vapor em equilíbrio com uma certa solução de benzeno e tolueno a 20°C tem uma fração molar de benzeno de 0,300. Determine a fração molar de benzeno na solução líquida e encontre a pressão de vapor da solução. (*Resposta:* 0,113; 28,2 torr.)

Para uma solução binária (uma solução com dois componentes), os problemas de pressão de vapor envolvem quatro frações molares e cinco pressões. Duas das quatro frações molares x_B^l, x_C^l, x_B^v e x_C^v podem ser eliminadas aplicando-se $x_B^l + x_C^l = 1$ e $x_B^v + x_C^v = 1$. As cinco pressões de vapor são as pressões de vapor P_B^* e P_C^* dos líquidos puros, a pressão de vapor P da solução e as pressões parciais P_B e P_C no vapor em equilíbrio com a solução. As pressões satisfazem as relações $P_B \equiv x_B^v P$ e $P_C \equiv x_C^v P$ (de onde segue que $P_B + P_C = P$), e se a solução

é ideal, as pressões obedecem às equações da lei de Raoult $P_B = x_B^l P_B^*$ e $P_C = x_C^l P_C^*$. Temos sete incógnitas (as cinco pressões desconhecidas e as duas frações molares independentes desconhecidas) e quatro equações independentes. Para resolver o problema, necessitamos de três dados; por exemplo, os valores de P_B^*, P_C^* e x_B^l (ou P ou x_B^v).

Propriedades Molares Parciais

Expressões para as propriedades molares parciais de uma solução ideal são facilmente deduzidas a partir dos potenciais químicos, $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$, empregando-se as Eqs. (9.30), (9.31) e (9.28). Veja o Problema 9.44.

Misturas de Gases Ideais

Nesta Seção temos raciocinado em termos de soluções ideais líquidas e sólidas. Entretanto, é evidente que uma mistura de gases ideais satisfaz à definição molecular de uma solução ideal, uma vez que o processo de mistura de gases ideais não produz variações de energia nem estruturais. Além disso, podemos mostrar (Probl. 9.45) que os potenciais químicos em uma mistura de gases ideais podem ser expressos na forma (9.41), que define uma solução ideal. Uma mistura de gases ideais é uma solução ideal.

9.7 SOLUÇÕES DILUÍDAS IDEAIS

Uma solução ideal ocorre no limite em que as moléculas das diferentes espécies são muito parecidas entre si. Um tipo de limite diferente é aquele em que a fração molar do solvente se aproxima de 1, de modo que todos os solutos estão presentes em concentrações muito baixas. Essa solução é chamada de **solução diluída ideal** (ou **diluída idealmente**). *Em uma solução diluída ideal, as moléculas do soluto interagem essencialmente somente com moléculas do solvente,* devido à elevada diluição dos solutos.

Consideremos uma solução muito diluída de não eletrólitos. (Em soluções de eletrólitos, as fortes forças interiônicas fazem com que existam interações soluto-soluto consideráveis, mesmo em diluições muito elevadas; logo, o modelo de solução diluída ideal não é útil para as soluções de eletrolíticas. Além disso, cada eletrólito produz dois ou mais íons em solução e, por isso, o potencia1 químico μ_i de um soluto eletrolítico tem uma forma diferente do μ_i de um não eletrólito, mesmo no limite de diluição infinita. As soluções eletrolíticas são estudadas no Capítulo 10.) Empregaremos a letra A para representar o solvente e i para indicar qualquer um dos solutos. A condição de diluição elevada implica que a fração molar do solvente x_A é muito próxima de 1. Nessas soluções muito diluídas, as moléculas do soluto estão geralmente envolvidas por moléculas do solvente, de modo que todas as moléculas de soluto estão em um ambiente essencialmente uniforme; veja a Fig. 9.19.

Para chegar a uma definição termodinâmica de uma solução diluída ideal se utilizam dados de pressão de vapor para soluções não eletrolíticas muito diluídas para chegar a uma equação para $\Delta_{dil}G$, a variação da energia de Gibbs que ocorre quando uma solução diluída ideal é diluída pela adição de uma certa quantidade do solvente A. A seguir, os potenciais químicos μ_i e μ_A na solução diluída ideal são obtidos a partir da equação de $\Delta_{dil}G$ da mesma maneira que se obtiveram os potenciais químicos (9.41) de uma solução ideal a partir da Eq. (9.39) para $\Delta_{mis}G$. Os detalhes da dedução de μ_i e μ_A a partir de $\Delta_{dil}G$ são dados no Probl. 9.47. Obtém-se

$$\mu_i = RT \ln x_i + f_i(T, P) \quad \text{soluto em uma solução diluída ideal} \tag{9.55}$$

$$\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A \quad \text{solvente em uma solução diluída ideal} \tag{9.56}$$

Figura 9.19

Em uma solução diluída ideal, as moléculas do soluto (retângulos sombreados) interagem somente com as moléculas de solvente.

onde R é a constante dos gases, $f_i(T, P)$ é uma função de T e P, $\mu_A^*(T, P) \equiv G_{m,A}^*(T, P)$ é o potencial químico do solvente líquido puro A a T e P da solução, e x_i e x_A são as frações molares do soluto i e do solvente A na solução. As deduções de (9.55) e (9.56) pela mecânica estatística são dadas em E. A. Guggenheim, *Mixtures,* Oxford, 1952, sec. 5.04; A. J. Staverman, *Rec. Trav. Chim.*, **60**, 76 (1941). As leis da termodinâmica são gerais e não nos podem proporcionar a forma explícita das equações de estado ou dos potenciais químicos de sistemas específicos. Essa informação tem que ser obtida através de hipóteses moleculares

(mecânica estatística) ou de dados experimentais (como a utilização de $PV = nRT$ para gases com massa específica baixa).

Vamos adotar a seguinte definição termodinâmica: *Uma solução* ***diluída ideal*** *é aquela em que os potenciais químicos do soluto e do solvente são dados por (9.55) e (9.56) para um intervalo de composição com x_A próximo de 1 e para um intervalo de T e P.*

À medida que uma solução real torna-se mais diluída, os potenciais químicos se aproximam cada vez mais de (9.55) e (9.56). Quanto uma solução tem que estar diluída de modo a poder ser considerada diluída ideal depende da exatidão com que se quer representar as propriedades termodinâmicas da solução. Uma regra aproximada para soluções não eletrolíticas é que $z_i x_i$ deve ser menor que 0,1, onde z_i é o número médio de vizinhos mais próximos do soluto i. Para solutos de forma aproximadamente esférica e moléculas de solvente de tamanho semelhante, z_i é aproximadamente 10. Para solutos com moléculas grandes (por exemplo, polímeros), z_i pode ser muito maior. Uma solução polimérica torna-se diluída ideal em frações molares do soluto muito menores do que nas soluções não poliméricas, uma vez que são necessárias diluições muito maiores para assegurar que uma molécula do soluto polimérico está, com uma alta probabilidade, rodeada somente por moléculas de solvente.

As soluções ideais e as soluções diluídas ideais são diferentes, e não devem ser confundidas entre si. Infelizmente, as pessoas utilizam algumas vezes o termo "solução ideal" quando querem se referir a uma solução diluída ideal.

Em diluições elevadas para as quais (9.55) é válida, a fração molar x_i é proporcional à concentração molar c_i e à molalidade m_i com um alto grau de aproximação (Probl. 9.8). Por isso, (9.55) pode ser escrita como $\mu_i = RT \ln c_i + h_i(T, P)$ ou como $\mu_i = RT \ln m_i + k_i(T, P)$, onde h_i e k_i são funções relacionadas com f_i. Portanto, molalidades ou concentrações molares podem ser usadas em vez de frações molares ao considerarmos os solutos das soluções diluídas ideais.

Resumo

Os dados de $\Delta_{dil}G$ (obtidos de medidas de pressão de vapor) e os argumentos da mecânica estatística mostram que no limite de diluição elevada para uma solução (x_A próximo a 1), os potenciais químicos dos solutos são dados por $\mu_i = f_i(T, P) + RT \ln x_i$ e o potencial químico do solvente é $\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A$. Essa é uma solução diluída ideal.

9.8 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS SOLUÇÕES DILUÍDAS IDEAIS

Antes de obter as propriedades termodinâmicas das soluções diluídas ideais a partir dos potenciais químicos (9.55) e (9.56), definimos os estados-padrão dos componentes das soluções diluídas ideais.

Estados-Padrão

O **estado-padrão do solvente** A em uma solução diluída ideal é definido como A puro na temperatura T e na pressão P da solução. Portanto, o potencial químico do solvente em seu estado-padrão é $\mu_A^\circ \equiv \mu_A^*(T, P)$, e podemos escrever (9.56) como $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A$ para o solvente.

Vamos considerar agora os solutos. A partir de (9.55), temos que $\mu_i = f_i(T, P) + RT \ln x_i$. O estado-padrão do soluto i é definido de forma que seu potencial químico no estado-padrão μ_i° seja igual a $f_i(T, P)$; $\mu_i^\circ \equiv f_i(T, P)$. Essa definição de μ_i° dá

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad \text{soluto em uma solução diluída ideal} \qquad (9.57)$$

Qual a implicação de considerarmos μ_i° igual a $f_i(T, P)$ na escolha do estado-padrão do soluto? Quando x_i torna-se igual a 1 em (9.57), o termo do logaritmo se anula e a equação dá que μ_i (em $x_i = 1$) é igual a μ_i°. Portanto, poderíamos pensar que o estado-padrão do soluto i é i puro na temperatura e pressão da solução. Essa suposição está *errada.* A relação (9.57) da solução diluída ideal é válida somente em diluição elevada (quando x_i é muito menor que l), de modo que não podemos considerar o limite dessa relação quando x_i tende a 1.

Entretanto, podemos imaginar um caso *hipotético* no qual $\mu_i = \mu_A^\circ + RT \ln x_i$ é válida para todos os valores de x_i. Nesse caso hipotético, μ_i se torna igual a μ_i° no limite $x_i \to 1$.

A escolha do estado-padrão do soluto utiliza essa situação hipotética. O **estado-padrão do soluto** i em uma solução diluída ideal é definido como o estado hipotético na temperatura e pressão da solução que surge ao se fazer $x_i = 1$ supondo-se que $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ é válida para todos os valores de x_i. Esse estado hipotético é uma extrapolação das propriedades do soluto i na solução muito diluída ao limite $x_i \to 1$.

A curva contínua da Fig. 9.20 mostra μ_i em função de $\ln x_i$ a T e P constantes para uma solução não eletrolítica típica. Em diluições elevadas ($x_i < 0{,}01$ e $\ln x_i < -4$), a solução é essencialmente diluída ideal e μ_i varia de forma praticamente linear com $\ln x_i$ de acordo com $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$. Quando $\ln x_i$ aumenta acima de -4, a solução começa a se desviar mais e mais do comportamento diluído ideal. A reta tracejada mostra o caso hipotético onde o comportamento diluído ideal se mantém quando $x_i \to 1$ e $\ln x_i \to 0$. A equação da reta tracejada é $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$. Para a reta tracejada, μ_i torna-se igual a μ_i° quando x_i alcança o valor 1. Assim, μ_i° pode ser encontrado extrapolando-se o comportamento em diluição elevada da solução até $x_i = 1$. Para um exemplo real do que acabamos de ver, observe a discussão da Fig. 9.21.

Figura 9.20

Representação gráfica do potencial químico μ_i em função de $\ln x_i$ para um soluto não eletrolítico típico. A reta tracejada extrapola o comportamento diluído ideal até o limite $x_i \to 1$.

Como as propriedades de i na solução diluída dependem muito intensamente do solvente (que constitui o ambiente das moléculas i), o estado-padrão hipotético do soluto i depende de como é o solvente. As propriedades do estado-padrão dependem também de T e P, e μ_i° é uma função de T e P, porém não das frações molares: $\mu_i^\circ = \mu_i^\circ(T, P)$. Podíamos escrever $\mu_i^\circ = \mu_i^{\circ,A}(T, P)$ para indicar que o estado padrão do soluto depende do solvente, mas não faremos isso a menos que estejamos tratando com soluções de i em dois solventes diferentes.

O estado-padrão hipotético do soluto i é um estado em que a substância i está pura, mas no qual, por algum meio mágico, cada molécula i experimenta as mesmas forças intermoleculares que sente na solução diluída ideal, onde se encontra rodeada por moléculas do solvente.

Em resumo, os potenciais químicos dos solutos μ_i e o potencial químico do solvente μ_A em uma solução diluída ideal são

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i \qquad \text{para } i \neq \text{A} \quad \text{solução diluída ideal} \qquad \textbf{(9.58)*}$$

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A, \qquad \mu_A^\circ \equiv \mu_A^*(T, P) \quad \text{solução diluída ideal} \qquad \textbf{(9.59)*}$$

desde que x_A esteja próximo de 1. O estado-padrão do solvente é o líquido A puro, na temperatura T e pressão P da solução. O estado-padrão do soluto i é o estado hipotético a T e P que é obtido ao se considerar o limite $x_i \to 1$ ao mesmo tempo em que se supõe que (9.58) é válida para todas as concentrações.

Embora (9.58) e (9.59) se pareçam com (9.42) e (9.43) para uma solução ideal, as soluções diluídas ideais e as soluções ideais não são iguais. As Eqs. (9.58) e (9.59) são válidas somente em diluição elevada, enquanto (9.42) é válida para todas as composições da solução. Além disso, o estado-padrão de cada componente em uma solução ideal é o estado real do componente puro a T e P da solução, enquanto o estado-padrão de cada soluto em uma solução diluída ideal é hipotético.

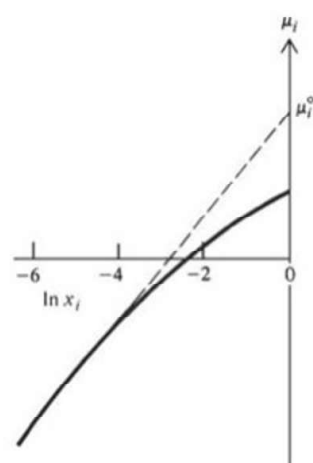
Alguns profissionais escolhem que o estado-padrão dos componentes da solução tem uma pressão de 1 bar, em vez da pressão da solução, conforme temos feito. Como o μ dos sólidos e dos líquidos é insensível a variações de pressão, essa diferença na escolha dos estados-padrão tem pouca importância a menos que estejam envolvidas pressões muito elevadas.

Pressão de Vapor

Seja P_i a pressão parcial do soluto i no vapor em equilíbrio com uma solução diluída ideal à temperatura T e à pressão P, onde P é igual à pressão de vapor (total) em equilíbrio com a solução. O potencial químico μ_i^l de i na solução é dado por (9.58). Vamos admitir que o vapor é uma mistura de gases ideais, de modo que o potencial químico de i no vapor (v) é $\mu_i^v = \mu_i^{\circ v} + RT \ln (P_i/P^\circ)$ [Eq. (6.4)]. Igualando μ_i na solução com μ_i^v, temos

$$\mu_i^l = \mu_i^v \qquad (9.60)$$

$$\mu_i^{\circ l} + RT \ln x_i^l = \mu_i^{\circ v} + RT \ln(P_i/P^\circ)$$

$$(\mu_i^{\circ l} - \mu_i^{\circ v})/RT = \ln (P_i/x_i^l P^\circ)$$

$$P_i/x_i^l P^\circ = \exp[(\mu_i^{\circ l} - \mu_i^{\circ v})/RT] \qquad (9.61)$$

onde $\exp z \equiv e^z$. Como $\mu_i^{\circ l}$ depende de T e P e $\mu_i^{\circ v}$ depende de T, o lado direito de (9.61) é uma função de T e P. Definindo K_i como

$$K_i(T, P) \equiv P^\circ \exp[(\mu_i^{\circ l} - \mu_i^{\circ v})/RT] \qquad \text{onde } P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \qquad (9.62)$$

temos para (9.61) que

$$P_i = K_i x_i^l \quad \text{soluto em uma solução diluída ideal, vapor ideal} \qquad \textbf{(9.63)*}$$

A **lei de Henry** (9.63) estabelece que a pressão parcial do soluto i no vapor em equilíbrio com uma solução diluída ideal é proporcional à fração molar de i na solução.

A **constante K_i da lei de Henry** não varia em relação às mudanças de composição da solução no intervalo em que a solução é diluída ideal. K_i tem as dimensões de pressão. Como o potencial químico no estado padrão do soluto i na solução, $\mu_i^{\circ l}$, depende da natureza do solvente (bem como da do soluto), K_i é diferente para um mesmo soluto em solventes diferentes.

A dependência de K_i com a pressão é devido à dependência de $\mu_i^{\circ l}$ com a pressão. Como se observou anteriormente, os potenciais químicos nas fases condensadas variam lentamente com a pressão. Logo, K_i depende somente ligeiramente da pressão, e essa dependência pode ser desprezada, exceto em pressões bastante elevadas. Assim, consideramos que K_i depende somente de T. Essa aproximação é equivalente à aproximação feita na dedução da lei de Raoult (9.51).

O que podemos dizer a respeito da pressão de vapor do solvente? A Eq. (9.59) para o potencial químico do solvente, μ_A, em uma solução diluída ideal é igual às Eqs. (9.42) e (9.43) para o potencial químico de um componente de uma solução ideal. Portanto, a mesma dedução que conduziu à lei de Raoult (9.51) para a pressão parcial de um componente no vapor em equilíbrio com uma solução ideal dá a pressão parcial do solvente no vapor em equilíbrio com uma solução diluída ideal

$$P_A = x_A^l P_A^* \quad \text{solvente em uma solução diluída ideal, vapor ideal} \qquad \textbf{(9.64)*}$$

Naturalmente, (9.64) e (9.63) são válidas somente no intervalo de concentrações correspondentes a uma diluição elevada.

Em uma solução diluída ideal, o solvente obedece à lei de Raoult e o soluto obedece à lei de Henry.

Em diluições suficientemente elevadas, todas as soluções de não eletrólitos tornam-se diluídas ideais. Para soluções menos diluídas, as soluções já não se comportam como diluídas ideais e mostram desvios em relação às leis de Raoult e de Henry. Dois sistemas que apresentam grandes desvios são representados graficamente na Fig. 9.21.

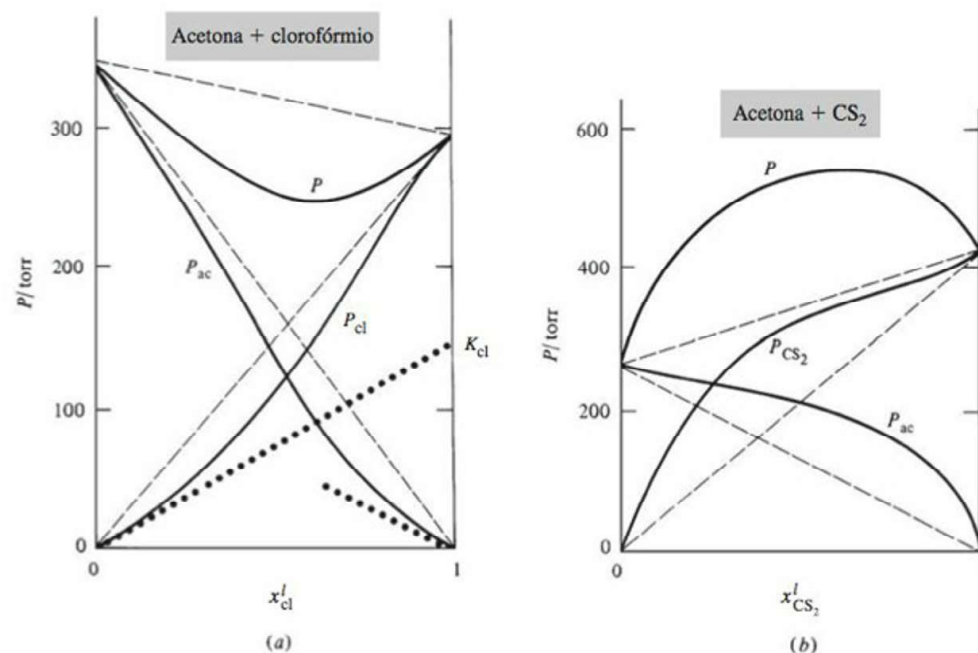



Figura 9.21

As pressões parciais e total no vapor em equilíbrio com (*a*) soluções de acetona-clorofórmio a 35°C; (*b*) soluções de acetona-CS_2 a 29°C.

As curvas contínuas da Fig. 9.21*a* mostram as pressões parciais e total no vapor em equilíbrio com soluções de acetona (ac) mais clorofórmio (cl) a 35°C. As três retas tracejadas superiores mostram as pressões parciais e total de vapor que corresponderiam a uma solução ideal, onde a lei de Raoult é obedecida por ambas as espécies (Fig. 9.18*a*). No limite $x^l_{cl} \to 1$, a solução passa a ser diluída ideal, com o clorofórmio como solvente e a acetona como soluto. Para $\mu^l_{cl} \to 0$, a solução torna-se diluída ideal, com a acetona como solvente e o clorofórmio como soluto. Logo, próximo de $x^l_{cl} = 1$, a pressão parcial que se observa para o clorofórmio se aproxima muito da reta da lei de Raoult, enquanto próximo de $x^l_{cl} = 0$, a pressão parcial observada para a acetona se aproxima muito da reta da lei de Raoult. Próximo de $x^l_{cl} = 1$, a pressão parcial do soluto acetona varia quase linearmente com a fração molar (lei de Henry). Próximo de $x^l_{cl} = 0$, a pressão parcial do soluto clorofórmio varia de forma aproximadamente linear com a fração molar.

As duas retas pontilhadas inferiores mostram as retas da lei de Henry extrapoladas a partir dos coeficientes angulares limite observados para P_{cl} próximo de $x^l_{cl} = 0$ e para P_{ac} próximo de $x^l_{cl} = 1$. A reta pontilhada que parte da origem é a reta da lei de Henry para o clorofórmio como soluto, e é traçada tangente à curva de P_{cl} em $x^l_{cl} = 0$. Essa reta pontilhada representa graficamente $P^{\text{id-dil}}_{cl}$ em função de x^l_{cl}, onde $P^{\text{id-dil}}_{cl}$ é a pressão de vapor parcial do clorofórmio que a solução teria se ela fosse diluída ideal. A equação dessa reta pontilhada é dada por (9.63) como $P^{\text{id-dil}}_{cl} = K_{cl}x^l_{cl}$, de modo que em $x^l_{cl} = 1$ temos $P^{\text{id-dil}}_{cl} = K_{cl}$. Portanto, a interseção da reta da lei de Henry do clorofórmio com a reta vertical da direita correspondente a $x^l_{cl} = 1$ é igual a K_{cl}, a constante da lei de Henry para o soluto clorofórmio no solvente acetona. A partir da figura, $K_{cl} = 145$ torr. A constante da lei de Henry, K_{cl}, para o clorofórmio no solvente acetona é igual à pressão de vapor que o clorofórmio puro teria se o comportamento de solução diluída ideal se mantivesse quando $x^l_{cl} \to 1$. A pressão de vapor real do clorofórmio puro a 35°C é de 293 torr (a interseção das curvas de P e P_{cl} com $x^l_{cl} = 1$ na Fig. 9.21*a*). Semelhantemente, a interseção da reta da lei de Henry da acetona com $x^l_{cl} = 0$ dá K_{ac}.

Uma vez tendo encontrado K_{cl}, podemos utilizar $K_i \equiv P° \exp[(\mu^{\circ l}_i - \mu^{\circ v}_i)/RT]$ [Eq. (9.62)] para determinar $\mu^{\circ l}_i$ do soluto clorofórmio em relação a $\mu^{\circ v}_i$ do clorofórmio vapor. A partir de $K_{cl} = 145$ torr e $P° = 1$ bar ≈ 750 torr, obtém-se (Probl. 9.52) $\mu^{\circ l}_{cl} - \mu^{\circ v}_{cl} = -4{,}21$ kJ/mol para o clorofórmio em acetona a 35°C. Se o valor convencional de $\mu^{\circ v}_{cl}$ (Seção 5.8) é conhecido, então o valor convencional de μ°_{cl} na solução pode ser determinado.

Para todas as composições, as pressões parciais e total de vapor na Fig. 9.21*a* estão abaixo dos valores preditos pela lei de Raoult. Diz-se que a solução mostra *desvios negativos* em relação à lei de Raoult. O sistema acetona-CS_2 da Fig. 9.21*b* mostra *desvios positivos* em relação à lei de Raoult em todas as composições. Para alguns sistemas, um componente mostra um desvio positivo, enquanto o segundo componente apresenta um desvio negativo na mesma composição [M. L. McGlashan, *J. Chem. Educ.*, **40**, 516 (1963)].

Solubilidade de Gases em Líquidos

Para os gases que são muito pouco solúveis em um determinado líquido, a concentração do gás dissolvido é geralmente suficientemente baixa para que a solução seja aproximadamente diluída ideal, e que a lei de Henry (9.63) forneça bons resultados. Portanto,

$$x^l_i = K_i^{-1} P_i \qquad P \text{ não muito alta} \tag{9.65}$$

onde x^l_i é a fração molar do gás dissolvido na solução em uma certa temperatura e P_i é a pressão parcial do gás i em contato com a solução. A solubilidade do gás (medida por x^l_i) é proporcional a P_i acima da solução, desde que a solução seja diluída ideal. A Fig. 9.22 representa graficamente a fração molar x^l_i do N_2 (e do H_2) dissolvido em água a 50°C em função da pressão parcial do N_2 (ou do H_2) acima da solução. Até 100 atm, a representação gráfica do N_2 obedece à lei de Henry $x^l_i = K_i^{-1}P_i$ e é praticamente linear. Acima de 100 atm, a representação gráfica do N_2 mostra desvios crescentes em relação à reta da lei de Henry (a reta pontilhada) devido à dependência de K_i com a pressão e desvios do gás em relação ao comportamento de gás ideal. O H_2 segue a lei de Henry até 200 atm.

Figura 9.22

Solubilidades (expressas em frações molares) do H_2 e do N_2 em água a 50°C contra a pressão parcial do gás. As retas pontilhadas são as retas da lei de Henry.

Nas concentrações baixas de soluto, nas quais a lei de Henry é seguida, a molalidade m_i e a concentração molar c_i do soluto são essencialmente proporcionais à sua fração molar x_i (Probl. 9.8). Portanto, na lei de Henry podemos utilizar molalidades ou concentrações mo-

lares no lugar das frações molares: $P_i = K_{i,m}m_i$ ou $P_i = K_{i,c}c_i$, onde $K_{i,m}$ e $K_{i,c}$, são constantes relacionadas a K_i em (9.65).

Alguns valores de K_i para gases dissolvidos em água e em benzeno a 25°C são

i	H_2	N_2	O_2	CO	Ar	CH_4	C_2H_6
K_{i,H_2O}/kbar	71,7	86,4	44,1	58,8	40,3	40,4	30,3
K_{i,C_6H_6}/kbar	3,93	2,27	1,24	1,52	1,15	0,49	0,068

Figura 9.23

Constante K_i da lei de Henry (a 1 bar) para vários gases em água, representada graficamente em função de T (figura superior), e $1/K_i$ para o O_2 e o N_2, em água, em função de T.

A partir de (9.65), quanto maior o valor de K_i, menor a solubilidade do gás. Observe que a solubilidade desses gases é muito maior em benzeno do que em água.

A solubilidade da maioria dos gases (e líquidos) apolares em água passa por um mínimo quando T aumenta. Na Fig. 9.23 representa-se graficamente K_i a 1 bar para vários gases em água em função de T. O máximo em K_i corresponde ao mínimo na solubilidade, uma vez que a solubilidade é proporcional a K_i^{-1}. Também se representa graficamente na Fig. 9.23 K_i^{-1} para o O_2 e para o N_2, em água, em função de T. As solubilidades aumentam acentuadamente conforme nos aproximamos da temperatura crítica da água, 374°C.

A lei de Henry não pode ser aplicada a uma solução aquosa diluída de HCl. Mesmo no limite de diluição infinita, μ_i de um eletrólito forte como o HCl(aq) não tem a forma $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ utilizada para deduzir a lei de Henry. Veja o Probl. 10.71 para esse caso.

Propriedades Molares Parciais

As propriedades molares parciais dos componentes de uma solução diluída ideal são obtidas a partir de seus potenciais químicos. Veja Probls. 9.55-9.57.

Equilíbrio Químico

Para uma reação química em uma solução diluída ideal, podemos substituir $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ na condição de equilíbrio $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ para deduzir a constante de equilíbrio em função de frações molares $K_x \equiv \Pi_i (x_{i,\text{eq}})^{\nu_i}$, onde $x_{i,\text{eq}}$ é a fração molar da espécie i no equilíbrio; veja os detalhes no Problema 9.59.

Para a maioria dos equilíbrios em solução aquosa, algumas das espécies reativas são íons, o que faz a aproximação de solução diluída ideal ser ruim. Equilíbrios iônicos serão considerados no Capítulo 11.

9.9 RESUMO

O volume de uma solução é dado por $V = \Sigma_i n_i \bar{V}_i$, onde se define o volume molar parcial do componente i na solução como $\bar{V}_i \equiv (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$. Existem equações semelhantes para outras propriedades extensivas da solução (por exemplo, U, H, S, G, C_P). As propriedades molares parciais $\bar{G}_i$ ($\equiv \mu_i$), $\bar{H}_i$, $\bar{S}_i$ e $\bar{V}_i$ seguem relações análogas às relações entre as correspondentes propriedades molares G, H, S e V de substâncias puras. Os potenciais químicos μ_i são as propriedades termodinâmicas mais importantes de uma solução.

A variação de volume $\Delta_{\text{mis}}V$ para a formação de uma solução de volume V a partir de seus componentes puros a T e P constantes é $\Delta_{\text{mis}}V \equiv V - V^* = \Sigma_i n_i(\bar{V}_i - V^*_{m,i})$. As propriedades de mistura $\Delta_{\text{mis}}G$, $\Delta_{\text{mis}}H$, $\Delta_{\text{mis}}S$ e $\Delta_{\text{mis}}V$ obedecem relações análogas às existentes entre as correspondentes propriedades das substâncias puras [Eqs. (9.33) a (9.35)].

Uma solução ideal é aquela em que as moléculas de cada espécie são tão semelhantes entre si, que as moléculas de uma espécie podem substituir as moléculas de outra espécie sem variação na estrutura espacial da solução ou na energia das interações intermoleculares. A definição termodinâmica de uma solução ideal é uma solução em que os potenciais químicos de cada espécie são dados por $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$ para todas as composições e um intervalo de T e P. O estado-padrão de um componente de uma solução ideal é a substância pura a T e P da solução. Para uma solução ideal, $\Delta_{\text{mis}}H = 0$, $\Delta_{\text{mis}}V = 0$ e $\Delta_{\text{mis}}S$ é a mesma que para uma mistura de gases ideais. Igualando os potenciais químicos de i na solução e no vapor (considerado ideal), encontra-se que as pressões parciais no vapor em equilíbrio com uma solução ideal são $P_i = x_i^l P_i^*$ (lei de Raoult).

Uma solução diluída ideal (ou diluída idealmente) é aquela tão diluída que as moléculas do soluto praticamente só interagem com moléculas do solvente (definição molecular). Em uma solução diluída ideal, os potenciais químicos do soluto são $\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i$ e o potencial químico do solvente é $\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A$ em um intervalo pequeno de composições com x_A próximo de 1 (definição termodinâmica). Para uma solução diluída ideal, o estado-padrão do soluto é o estado hipotético a T e P da solução no qual o soluto é puro, mas suas moléculas sofrem as mesmas forças intermoleculares que elas experimentam quando se encontram rodeadas por moléculas de solvente na solução diluída ideal. O estado-padrão do solvente é A puro a T e P da solução. As pressões parciais do soluto e do solvente no vapor em equilíbrio com uma solução diluída ideal são dadas pela lei de Henry $P_i = K_i x_i^l$ e pela lei de Raoult $P_A = x_A^l P_A^*$, respectivamente.

Neste capítulo utilizamos os seguintes sobrescritos: ° ≡ estado-padrão; * ≡ substância pura; ∞ ≡ diluição infinita.

Os tipos de cálculos importantes tratados neste capítulo incluem:

- Cálculo das frações molares, molalidades e concentrações molares das soluções.
- Cálculo do volume de uma solução a partir de seus volumes molares parciais utilizando $V = \Sigma_i n_i \bar{V}_i$ e cálculos semelhantes para as outras propriedades extensivas.
- Determinação dos volumes molares parciais relativos aos volumes molares dos componentes puros ($\bar{V}_i - V_{m,i}^*$), utilizando as interseções de uma reta tangente à curva de $\Delta_{mis}V/n$, e determinações semelhantes para as outras propriedades molares parciais.
- Cálculo das propriedades de mistura para soluções ideais.
- Cálculo das pressões parciais no vapor em equilíbrio com soluções ideais, empregando a lei de Raoult $P_i = x_i^l P_i^*$.
- Cálculo de pressões parciais no vapor em equilíbrio com soluções diluídas ideais, aplicando as leis de Raoult e Henry, $P_A = x_A^l P_A^*$ e $P_i = K_i x_i^l$.
- Emprego das pressões de vapor de soluções diluídas para determinar a constante K_i da lei de Henry.
- Utilização da lei de Henry para determinar solubilidades de gases em líquidos.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA E FONTES DE DADOS

McGlashan, seções 2.7 a 2.11, caps. 16, 18; *de Heer*, caps. 25 e 26; *Denbigh*, seções 2.13 e 2.14, cap. 8; *Prigogine e Defay,* caps. 20 e 21.

Propriedades de mistura: C. P. Hicks em *Specialist Periodical Reports, Chemical Thermodynamics,* vol. 2, Chemical Society, London, 1978, cap. 9; *Landolt-Börnstein,* New Series, Grupo IV, vol. 2.

Pressões de vapor e composição do vapor de soluções: *Landolt-Börnstein,* 6. ed., vol. II, parte 2a, p. 336-711 e vol. IV, parte 4b, p. 1-120; *Landolt-Börnstein,* New Series, Grupo IV, vol. 3; M. Hirata *et al.*, *Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria,* Elsevier, 1975.

Solubilidade de gases em líquidos: *Landolt-Börnstein,* vol. II, parte 2b e vol. IV, partes 4c1 e 4c2.

PROBLEMAS

Seção 9.1

9.1 Escreva as unidades no SI para cada uma das seguintes grandezas relacionadas com a composição de uma solução: (*a*) c_i; (*b*) m_i (molalidade); (*c*) x_i.

9.2 Quais das três grandezas do Probl. 9.1 se alteram quando T varia? Quando P varia?

9.3 Calcule o número de mols do soluto HCl em cada uma das seguintes soluções aquosas: (*a*) 145 mL de uma solução de HCl cuja molaridade é 0,800 mol/dm^3; (*b*) 145 g de uma solução de HCl a 10,0% em massa; (c) 145 g de uma solução de HCl cuja molalidade é 4,85 mol/kg.

9.4 Em uma solução aquosa de CH_3OH, que é 30,00% em massa de CH_3OH, a molaridade do CH_3OH, a 20°C e 1 atm, é 8,911 mol/dm^3. (*a*) Determine a massa específica da solução a 20°C e 1 atm. (*b*) Determine a molalidade do CH_3OH. (*c*) Encontre a concentração em massa do CH_3OH.

9.5 Determine a molalidade e a fração molar do NH_3 em uma solução aquosa de NH_3 que é 0,800% em massa de NH_3.

9.6 Quando se dissolvem 2,296 mol de CsCl em 450 mL de água e a solução resultante é diluída até um volume de 1,0000 L, a 20°C e 1 atm, a solução final tem uma massa específica de 1,2885 g/cm³. Determine a molalidade do CsCl na solução final.

9.7 Uma solução KI(*aq*), cuja molalidade é 1,506 mol/kg, tem massa específica de 1,1659 g/cm³ a 20°C e 1 atm. Determine a molaridade do KI.

9.8 Mostre que em uma solução muito diluída de massa específica ρ com fração molar do solvente próxima a 1, as concentrações molares e as molalidades dos solutos são $c_i \approx \rho x_i/M_A$ e $m_i \approx x_i/M_A$, e que $c_i \approx \rho m_i$.

9.9 Mostre que $m_B = (1000 n_B/n_A M_{r,A})$ mol/kg, onde m_B é a molalidade do soluto B e $M_{r,A}$ é a massa molecular (massa molecular relativa) do solvente.

Seção 9.2

9.10 Verdadeiro ou falso? (*a*) $\bar{V}_i \equiv (\partial V_i / \partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$. (*b*) O volume de uma solução a *T* e *P* é igual à soma dos volumes de seus componentes puros a *T* e *P*. (*c*) $\bar{V}_i$ em uma solução tem que ser igual a $V^*_{m,i}$. (*d*) As unidades de $\bar{V}_i$ no SI são m³/mol. (*e*) Se metade de uma solução desaparece em um sumidouro, os volumes molares parciais do resto da solução são iguais aos da solução original. (*f*) O volume de uma solução não pode ser menor que o volume do solvente puro utilizado para preparar a solução. (*g*) $\bar{H}_i \equiv (\partial H_i / \partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$. (*h*) μ_i é uma propriedade molar parcial. (*i*) Em uma solução de água e etanol, cada uma das propriedades $\bar{V}_i$, $\bar{S}_i$ e $\bar{G}_i$ é uma função de *T*, *P* e x_{H_2O} e de mais nenhuma outra variável.

9.11 A 25°C e 1 atm, uma solução de NaCl em água de molalidade igual a 0,5000 mol/kg tem $\bar{V}_{NaCl} = 18{,}63$ cm³/mol e $\bar{V}_{H_2O} = 18{,}062$ cm³/mo1. Determine o volume, a 25°C e 1 atm, de uma solução preparada pela dissolução de 0,5000 mol de NaCl em 1000,0 g de água.

9.12 Em uma solução aquosa de NaCl de molalidade igual a 0,1000 mol/kg, a 25°C e 1 atm, $\bar{C}_{P,H_2O} = 17{,}992$ cal/(mol K) e $\bar{C}_{P,NaCl} = -17{,}00$ cal/(mol K). Determine a C_P de 1000,0 g dessa solução. Observe que essa quantidade de solução *não* contém 0,1000 mol de NaCl.

9.13 A 25°C e 1 atm, uma solução de 72,061 g de H_2O e 192,252 g de CH_3OH tem um volume de 307,09 cm³. Nessa solução, $\bar{V}_{H_2O} = 16{,}488$ cm³/mol. Determine o $\bar{V}_{CH_3OH}$ nessa solução.

9.14 A massa específica de uma solução metanol-água, que é 12,000% de metanol em massa, é 0,97942 g/cm³ a 15°C e 1 atm. Para uma solução que é 13,000% de metanol em massa, a massa específica é igual a 0,97799 g/cm³, nas mesmas *T* e *P*. Como a variação na composição da solução é pequena, podemos calcular $\bar{V}_A$ através de

$$\bar{V}_A \equiv (\partial V/\partial n_A)_{T,P,n_B} \approx (\Delta V/\Delta n_A)_{T,P,n_B}$$

Calcule o $\bar{V}(CH_3OH)$ para uma solução metanol-água a 15°C e 1 atm que é $12\frac{1}{2}\%$ de CH_3OH em massa. A seguir, calcule o $\bar{V}(H_2O)$ para essa solução.

9.15 Utilize a Fig. 9.3 para determinar (*a*) a molalidade na qual $\bar{V}_{MgSO_4} = 0$; (*b*) o volume molar parcial do $MgSO_4(aq)$ no limite de uma solução infinitamente diluída; (*c*) $\bar{V}$ do $MgSO_4$ e $\bar{V}$ do H_2O em uma solução de $MgSO_4(aq)$ de molalidade igual a 0,05 mol/kg.

9.16 Em diluição infinita, os íons de um eletrólito estão infinitamente separados e não interagem entre si. Portanto, $\bar{V}_i^\infty$ de um eletrólito forte em solução é a soma dos valores de $\bar{V}^\infty$ dos íons. Alguns valores de $\bar{V}_i^\infty$ para soluções aquosas a 25°C e 1 atm são 16,6 cm³/mol para o NaCl, 38,0 cm³/mol para o KNO_3 e 27,8 cm³/mol para o $NaNO_3$. (*a*) Determine $\bar{V}_i^\infty$ do KCl em água a 25°C e 1 atm. (*b*) Determine $(\partial \mu_i / \partial P)^\infty_{T,n_j}$ para o KI em água a 25°C.

9.17 Demonstre que a energia interna de uma fase satisfaz a relação $U = -PV + TS + \Sigma_i n_i \mu_i$. A demonstração é muito curta.

9.18 Escreva a equação que define a energia de Helmholtz molar parcial da substância *i* em uma solução e indique claramente a quem se referem cada um dos símbolos que aparecem em sua definição.

9.19 Mostre que $\bar{H}_i = \bar{U}_i + P\bar{V}_i$.

9.20 (*a*) Empregue as expressões $G = \Sigma_i n_i \mu_i$, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$ [Eqs. (9.23) e (6.4)] e a Eq. (4.65) aplicada a um gás puro *i* para mostrar que o *G* de uma mistura de gases ideais, à temperatura *T*, é dado por $G = \Sigma_i G_i^*(T, P_i, n_i)$, onde P_i e n_i são a pressão parcial e o número de mols do gás *i* na mistura, e G_i^* é a energia de Gibbs de n_i mols do gás puro *i* a temperatura *T* e pressão P_i. (Esse resultado foi mencionado na Seção 6.1.) (*b*) Utilize $(\partial G / \partial T)_{P,n_i} = -S$ e o resultado de (*a*) para mostrar que em uma mistura de gases ideais $S = \Sigma_i S_i^*(T, P_i, n_i)$. (*c*) Aplique $G = H - TS$ para mostrar que em uma mistura de gases ideais, $H = \Sigma_i H_i^*(T, n_i)$. (*d*) Mostre que para uma mistura de gases ideais, $C_P = \Sigma_i C_{P,i}^*(T, n_i)$ e $U = \Sigma_i U_i^*(T, n_i)$. (*e*) Determine C_P, a 25°C e 500 torr, para uma mistura de 0,100 mol de $O_2(g)$ e 0,300 mol de $CO_2(g)$, utilizando os dados do Apêndice. Indique quaisquer suposições feitas.

Seção 9.3

9.21 Verifique (9.35) para $(\partial \Delta_{mis} G / \partial T)_{P,n_j}$.

Seção 9.4

9.22 Utilize a Fig. 9.9 para calcular o volume de uma solução formada por 20,0 g de H_2O e 45,0 g de C_2H_5OH, a 20°C e 1 atm.

9.23 Utilize a Fig. 9.8 para determinar os volumes molares parciais quando a fração molar do etanol é 0,400.

9.24 As massas específicas do H_2O e do CH_3OH, a 25°C e 1 atm, são 0,99705 e 0,78706 g/cm³, respectivamente. Para soluções desses dois compostos, vemos a seguir dados de $\Delta_{mis}V/n$ em função de x_{H_2O}, a 25°C e 1 atm:

$(\Delta_{mis}V/n)$/(cm³/mol)	−0,34	−0,60	−0,80
x_{H_2O}	0,1	0,2	0,3
$(\Delta_{mis}V/n)$/(cm³/mol)	$-0{,}94_5$	−1,01	−0,98
x_{H_2O}	0,4	0,5	0,6
$(\Delta_{mis}V/n)$/(cm³/mol)	−0,85	$-0{,}61_5$	−0,31
x_{H_2O}	0,7	0,8	0,9

Empregue o método da interseção (Fig. 9.8) para determinar os volumes molares parciais nos seguintes valores de x_{H_2O}: (*a*) 0; (*b*) 0,4; (*c*) 0,6.

9.25 Seja *V* o volume de uma solução aquosa de NaCl, a 25°C e 1 atm que contém 1000 g de água e n_B mols de NaCl. Determina-se que a seguinte fórmula empírica reproduz corretamente os dados experimentais:

$$V = a + bn_B + cn_B^{3/2} + kn_B^2 \qquad \text{para } n_A M_A = 1 \text{ kg}$$
$$a = 1002{,}96 \text{ cm}^3, \qquad b = 16{,}6253 \text{ cm}^3/\text{mol}$$
$$c = 1{,}7738 \text{ cm}^3/\text{mol}^{3/2}, \qquad k = 0{,}1194 \text{ cm}^3/\text{mol}^2$$

(*a*) Mostre que o volume molar parcial do NaCl, $\bar{V}_B$, é

$$\bar{V}_B = b + (3c/2)n_B^{1/2} + 2kn_B \qquad \text{para } n_A M_A = 1 \text{ kg}$$

(*b*) Determine $\bar{V}_{NaCl}$ para uma solução com molalidade de NaCl, m_B, igual a 1,0000 mol/kg. (*c*) Use (9.16) para mostrar que o volume molar parcial da água na solução é

$$\bar{V}_A = (M_A/1000 \text{ g})(a - \tfrac{1}{2}cn_B^{3/2} - kn_B^2) \qquad \text{para } n_A M_A = 1 \text{ kg}$$

(*d*) Mostre que os resultados de (*a*) e (*c*) podem ser escritos como

$$\bar{V}_B = b + (3c/2)(m_B \text{ kg})^{1/2} + 2km_B \text{ kg}$$
$$\bar{V}_A = (M_A/1000 \text{ g})(a - \tfrac{1}{2}cm_B^{3/2} \text{ kg}^{3/2} - km_B^2 \text{ kg}^2)$$

Como $\bar{V}_A$, $\bar{V}_B$ e m_B são propriedades intensivas, não necessitamos especificar n_A nessas equações. (*e*) Determine $\bar{V}_{H_2O}$ para uma solução com m_B = 1,0000 mol/kg. (*f*) Determine $\bar{V}^\infty_{NaCl}$.

9.26 Prove a validade do método da interseção (Fig. 9.7) na determinação de volumes molares parciais de uma solução com dois componentes seguindo o procedimento visto a seguir. (Todas as equações deste problema são para T e P constantes.) (*a*) Seja $z \equiv \Delta_{mis}V/n$, onde $n = n_A + n_B$. Verifique que $V = (n_A + n_B)z + n_A V^*_{m,A} + n_B V^*_{m,B}$. (*b*) Obtenha $(\partial/\partial n_A)_{n_B}$ da equação em (*a*) para mostrar que $\bar{V}_A = n(\partial z/\partial n_A)_{n_B} + z + V^*_{m,A}$. (c) Utilize $(\partial z/\partial n_A)_{n_B} = (dz/dx_B)(\partial x_B/\partial n_A)_{n_B}$ [Eq. (1.35)] e o resultado de (*b*) para mostrar que $dz/dx_B = (V^*_{m,A} - \bar{V}_A + z)\, x_B$. Explique também por que se pode omitir o subíndice n_B de $(\partial z/\partial x_B)_{n_B}$. Seja $y = mx_B + b$ a reta tangente à curva de z em função de x_B, no ponto em que $x_B = x'_B$ e $z = z'$, e sejam $\bar{V}'_A$ e $\bar{V}'_B$ os volumes molares parciais em x'_B. Lembre que para a reta $y = mx_B + b$, o coeficiente angular (a inclinação) é m e a interseção em $x_B = 0$ (o coeficiente linear) é b. O coeficiente angular m é dado para o resultado de (*c*) como $m = (V^*_{m,A} - \bar{V}'_A + z')/x'_B$. Desde que a reta tangente passe pelo ponto (x'_B, z'), temos que $z' = mx'_B + b = (V^*_{m,A} - \bar{V}'_A + z') + b$. Portanto, $b = \bar{V}'_A - V^*_{m,A}$, que é o que queríamos provar. (*d*) Verifique que a interseção da reta tangente em $x_B = 1$ dá $\bar{V}'_B - V^*_{m,B}$.

9.27 Considere a Fig. 9.13 para determinar os calores diferenciais de solução do H_2SO_4 e da H_2O em $x_{H_2SO_4}$ = 0,4 e em $x_{H_2SO_4}$ = 0,333.

9.28 Mostre que em uma solução de dois componentes, $\Delta H_{dif,B} = (\partial \Delta_{mis} H/\partial n_B)_{T,P,n_A}$.

9.29 As tabelas do NBS (Seção 5.9) dão, a 25°C, $\Delta_f H^\circ_{NaCl(s)}$ = −411,153 kJ/mol e os seguintes dados do $\Delta_f H^\circ$ aparente, em kJ/mol, para soluções aquosas de NaCl a 25°C:

n_{H_2O}/n_{NaCl}	9	15	25	50
$\Delta_f H^\circ_{NaCl(aq)}$	−409,279	−408,806	−408,137	−407,442

O valor −409,279 kJ/mol como a entalpia aparente de formação de 1 mol de NaCl em 9 mol de H_2O significa que quando 1 mol de NaCl(*s*) é dissolvido em 9 mol de $H_2O(l)$, a 25°C e 1 bar, a variação de entalpia é

$$-409{,}279 \text{ kJ/mol} - (-411{,}153 \text{ kJ/mol}) = 1{,}874 \text{ kJ/mol}$$

Calcule e represente graficamente $\Delta_{mis}H/n$ em função de x_{NaCl} e aplique o método da interseção para determinar $\bar{H}_{NaCl} - H^*_{m,NaCl}$ e $\bar{H}_{H_2O} - H^*_{m,H_2O}$ em x_{NaCl} = 0,05, onde $H^*_{m,NaCl}$ é para o NaCl sólido.

9.30 Localize os dados de $\Delta_f H^\circ$ aparente (veja Probl. 9.29 para uma explicação) para soluções de HCl nas tabelas termodinâmicas da NBS e determine ΔH_{dif} para o HCl e o H_2O em x_{HCl} = 0,30, T = 298 K e P = 1 bar.

9.31 Mostre que para uma solução binária de B e C,

$$\Delta_{mis}H = n_B\, \Delta H_{dif,B} + n_C\, \Delta H_{dif,C}$$

Seção 9.5

9.32 Verdadeiro ou falso? (*a*) As interações intermoleculares são desprezíveis em uma solução ideal. (*b*) Se B é um componente de uma solução ideal, então μ_B não pode ser maior que μ^*_B. (*c*) Se B é um componente de uma solução, então μ_B não pode ser maior que μ^*_B. (*d*) Uma solução de água e etanol é aproximadamente ideal.

9.33 Uma mistura líquida de dois isômeros ópticos do CHFClBr seria uma solução ideal? Explique.

Seção 9.6

9.34 Verdadeiro ou falso? (*a*) A T e P constantes, $\Delta_{mis}G$ tem que ser negativa para uma solução ideal. (*b*) A T e P constantes, $\Delta_{mis}G$ tem que ser negativa para qualquer solução. (*c*) A T e P constantes, $\Delta_{mis}S = \Delta_{mis}H/T$ para uma solução ideal. (*d*) No equilíbrio entre uma solução e seu vapor, μ da solução tem que ser igual ao μ do vapor. (*e*) No equilíbrio entre uma solução ideal e um vapor ideal, x^l_B tem que ser igual a x^v_B. (*f*) Em uma solução ideal, o volume molar parcial de um componente é igual ao volume molar da substância pura. (Veja Probl. 9.44.)

9.35 Indique as duas aproximações que são feitas quando a lei de Raoult é deduzida a partir dos potenciais químicos de uma solução ideal.

9.36 Determine $\Delta_{mis}G$, $\Delta_{mis}V$, $\Delta_{mis}S$ e $\Delta_{mis}H$ para o processo de mistura de 100,0 g de benzeno com 100,0 g de tolueno a 20°C e 1 atm. Admita uma solução ideal.

9.37 O benzeno (C_6H_6) e o tolueno ($C_6H_5CH_3$) formam soluções aproximadamente ideais. A 20°C, a pressão de vapor do benzeno é 74,7 torr e a do tolueno 22,3 torr. (*a*) Determine as pressões parciais no vapor em equilíbrio, a 20°C, com uma solução de 100,0 g de benzeno e 100,0 g de tolueno. (*b*) Determine as frações molares na fase vapor que está em equilíbrio com a solução da parte (*a*).

9.38 A 100°C, as pressões de vapor do hexano e do octano são 1836 e 354 torr, respectivamente. Uma certa mistura líquida desses dois componentes tem uma pressão de vapor de 666 torr a 100°C. Determine as frações molares na mistura líquida e na fase vapor. Admita uma solução ideal.

9.39 Uma solução de hexano e heptano a 30°C com fração molar de hexano igual a 0,305, tem uma pressão de vapor de 95,0 torr e uma fração molar de hexano na fase vapor de 0,555. Determine as pressões de vapor do hexano e heptano puros a 30°C. Especifique as aproximações feitas.

9.40 (*a*) Utilize a lei de Raoult para mostrar que para uma solução ideal de B e C, a fração molar de B na fase vapor em equilíbrio com a solução é

$$x_B^v = \frac{x_B^l P_B^*/P_C^*}{1 + x_B^l(P_B^*/P_C^* - 1)}$$

(*b*) A 20°C, a pressão de vapor do benzeno (C_6H_6) é 74,7 torr e a do tolueno ($C_6H_5CH_3$) é 22,3 torr. Represente graficamente x_B^v em função de x_B^l para o benzeno em soluções de benzeno e tolueno (admitidas como ideais) em equilíbrio com seu vapor a 20°C. Repita para o tolueno.

9.41 A 20°C e 1 atm, a massa específica do benzeno é 0,8790 g/cm³ e a do tolueno 0,8668 g/cm³. Determine a massa específica de uma solução de 33,33 g de benzeno e 33,33 g de tolueno a 20°C e 1 atm. Admita uma solução ideal.

9.42 (*a*) Mostre que $\Delta_{mis}C_P = 0$ para uma solução ideal. (*b*) A 25°C e 1 atm, $C_{P,m}$ = 136 J/(mol K) para o benzeno (C_6H_6) e $C_{P,m}$ = 156 J/(mol K) para o tolueno ($C_6H_5CH_3$). Determine C_P para uma solução de 100,0 g de benzeno e 100,0 g de tolueno a 25°C e 1 atm. Admita uma solução ideal.

9.43 Trace as tangentes à curva de $\Delta_{mis}G/n$ da Fig. 9.16 para determinar $\mu_A - \mu_A^*$ e $\mu_B - \mu_B^*$ em $x_B = 0,50$ e em $x_B = 0,25$. Compare seus resultados com os calculados a partir de $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$.

9.44 A partir da Eq. (9.42) para os potenciais químicos, deduza as equações vistas a seguir para as propriedades molares parciais de um componente de uma solução ideal:

$$\bar{S}_i = S_{m,i}^* - R \ln x_i, \quad \bar{V}_i = V_{m,i}^*, \quad \bar{H}_i = H_{m,i}^*$$

Esses resultados são consistentes com $\Delta_{mis}V = 0$ e $\Delta_{mis}H = 0$.

9.45 Considere uma mistura de gases ideais a T e P; mostre que para o componente i, $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$. Portanto, uma mistura de gases ideais é uma solução ideal. Naturalmente, uma solução ideal não é necessariamente uma mistura de gases ideais. Observe também a escolha diferente do estado padrão para um componente de uma solução ideal e para um componente de uma mistura de gases ideais.

9.46 Sejam as fases α e β, cada uma delas constituída pelos líquidos 1 e 2, que estão em equilíbrio entre si. Mostre que se as substâncias 1 e 2 formam soluções ideais, então $x_1^\alpha = x_1^\beta$ e $x_2^\alpha = x_2^\beta$. Portanto, as duas fases têm a mesma composição e são, na realidade, uma única fase. Logo, os líquidos que formam soluções ideais são miscíveis em todas as proporções.

Seção 9.7

9.47 Considere o processo de diluição a T e P constantes pela adição de $n_{A,2} - n_{A,1}$ mols do solvente A a uma solução diluída ideal (solução 1), que contém n_i mols do soluto i e $n_{A,1}$ mols de A, formando uma solução diluída ideal de n_i mols de i e $n_{A,2}$ mols de A. Os dados experimentais de pressão de vapor de soluções muito diluídas mostram que ΔG para este processo é dada por

$$\Delta G = n_i RT(\ln x_{i,2} - \ln x_{i,1}) + RT(n_{A,2} \ln x_{A,2} - n_{A,1} \ln x_{A,1}) \quad (9.66)$$

onde $x_{i,2}$, $x_{i,1}$, $x_{A,2}$ e $x_{A,1}$ são as frações molares final e inicial do soluto e do solvente na solução. (*a*) Aplique a Eq. (9.23) para mostrar que para esse processo

$$\Delta G = n_i(\mu_{i,2} - \mu_{i,1}) + n_{A,2}\mu_{A,2} - n_{A,1}\mu_{A,1} - (n_{A,2} - n_{A,1})\mu_A^* \quad (9.67)$$

onde $\mu_{i,2}$, $\mu_{i,1}$, $\mu_{A,2}$ e $\mu_{A,1}$ são os potenciais químicos final e inicial do soluto e do solvente na solução. A comparação dos coeficientes de n_i em (9.67) com os de (9.66) dá

$$\mu_{i,2} - \mu_{i,1} = RT(\ln x_{i,2} - \ln x_{i,1}) \quad T, P \text{ constantes} \quad (9.68)$$

A única maneira de (9.68) ser válida é que

$$\mu_i = RT \ln x_i + f_i(T, P) \quad (9.69)$$

onde $f_i(T, P)$ é alguma função de T e P, que se cancela em $\mu_{i,2} - \mu_{i,1}$, a T e P constantes. (*b*) Considere as Eqs. (9.66) a (9.68) para mostrar que

$$n_{A,2}\mu_{A,2} - n_{A,1}\mu_{A,1} = n_{A,2}(\mu_A^* + RT \ln x_{A,2}) - n_{A,1}(\mu_A^* + RT \ln x_{A,1}) \quad T, P \text{ constantes} \quad (9.70)$$

A única forma de que (9.70) possa ser válida é que

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (9.71)$$

Seção 9.8

9.48 Uma solução de etanol (et) e clorofórmio (cl) a 45°C com x_{et} = 0,9900 tem uma pressão de vapor de 177,95 torr. Nessa diluição elevada para o clorofórmio, a solução pode ser admitida como sendo uma solução diluída ideal. A pressão de vapor do etanol puro a 45°C é 172,76 torr. (*a*) Determine as pressões parciais dos gases em equilíbrio com a solução. (*b*) Determine as frações molares na fase vapor. (*c*) Determine a constante da lei de Henry para o clorofórmio em etanol a 45°C. (*d*) Faça a previsão da pressão de vapor e das frações molares na fase vapor a 45°C para uma solução clorofórmio-etanol com x_{et} = 0,9800. Compare com os valores experimentais P = 183,38 torr e x_{et}^v = 0,9242.

9.49 O vapor em equilíbrio com uma solução de etanol (et) e clorofórmio (cl) a 45°C com x_{cl}^l = 0,9900 tem uma pressão de 438,59 torr e uma fração molar x_{cl}^v = 0,9794. A solução pode ser admitida como sendo essencialmente diluída ideal. (*a*) Determine as pressões parciais na fase vapor. (*b*) Determine a pressão de vapor do clorofórmio puro a 45°C. (*c*) Determine a constante da lei de Henry para o etanol em clorofórmio a 45°C.

9.50 Considere a Fig. 9.21 para encontrar (*a*) a pressão de vapor do CS_2 a 29°C; (*b*) x_{cl}^v no vapor em equilíbrio a 35°C com uma solução de acetona-clorofórmio com x_{cl}^l = 0,40. (A escala horizontal é linear.)

9.51 A partir da Fig. 9.21*b*, calcule K_i para a acetona em CS_2 e para o CS_2 em acetona a 29°C.

9.52 Utilize a definição (9.62) de K_i e o valor K_{cl} = 145 torr (Fig. 9.21*a*) para determinar $\mu_{cl}^{\circ l} - \mu_{cl}^{\circ v}$ para o clorofórmio em acetona a 35°C.

9.53 A 20°C, 0,164 mg de H_2 se dissolvem em 100,0 g de água quando a pressão de H_2 sobre a água é 1,000 atm. (*a*) Determine a constante da lei de Henry para o H_2 em água a 20°C. (*b*) Determine a massa de H_2 que se dissolverá em 100,0 g de água a 20°C quando a pressão de H_2 é 10,00 atm. Despreze a variação de pressão em K_i.

9.54 O ar é constituído de 21% de O_2 e 78% de N_2 em fração molar. Determine as massas de O_2 e N_2 dissolvidas em 100,0 g de água a 20°C, que está em equilíbrio com o ar a 760 torr. Para soluções aquosas a 20°C, $K_{O_2} = 2{,}95 \times 10^7$ torr e $K_{N_2} = 5{,}75 \times 10^7$ torr.

9.55 Explique por que as propriedades molares parciais do solvente A em uma solução diluída ideal obedecem às mesmas equações que para os componentes de uma solução ideal. A partir do Probl. 9.44, temos que para o solvente em uma solução diluída ideal

$$\bar{S}_A = S^*_{m,A} - R \ln x_A, \quad \bar{V}_A = V^*_{m,A}, \quad \bar{H}_A = H^*_{m,A}$$

9.56 (*a*) Empregue a Eq. (9.31) para mostrar que $\bar{V}_i = \bar{V}_i^\circ$ para um soluto em uma solução diluída ideal. Explique por que $\bar{V}_i^\circ$ é independente da concentração no intervalo em que a solução é diluída ideal e por que $\bar{V}_i^\circ = \bar{V}_i^\infty$. (*b*) Considere a Fig. 9.8 para encontrar $\bar{V}^\infty_{H_2O}$ em uma solução de água e etanol a 20°C e 1 atm.

9.57 Deduza as seguintes equações para as propriedades parciais molares de um soluto em uma solução diluída ideal

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^\circ - R \ln x_i, \qquad \bar{H}_i = \bar{H}_i^\circ = \bar{H}_i^\infty$$

9.58 Mostre que para uma solução diluída ideal

$$\Delta_{mis}V = \sum_{i \neq A} n_i(\bar{V}_i^\circ - V^*_{m,i}), \qquad \Delta_{mis}H = \sum_{i \neq A} n_i(\bar{H}_i^\circ - H^*_{m,i})$$

9.59 Substitua $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ na condição de equilíbrio $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ para deduzir a expressão $\Delta G^\circ = -RT \ln K_x$ para uma solução diluída ideal, onde $\Delta G^\circ \equiv \Sigma_i \nu_i \mu_i^\circ$ e $K_x \equiv \Pi_i (x_{i,eq})^{\nu_i}$.

9.60 A definição (9.62) da constante da lei de Henry, K_i, indica que se conhecemos K_i em um solvente A, podemos determinar $\mu_i^{\circ l} - \mu_i^{\circ v} = \bar{G}_i^{\circ l} - \bar{G}_i^{\circ v}$, a variação da energia de Gibbs molar parcial no estado padrão do gás *i* quando ele se dissolve no líquido A. Se conhecemos K_i em função de *T*, podemos determinar $\bar{H}_i^{\circ l} - \bar{H}_i^{\circ v}$ a partir da Eq. (9.72) do Probl. 9.61. Conhecendo $\bar{G}_i^{\circ l} - \bar{G}_i^{\circ v}$ e $\bar{H}_i^{\circ l} - \bar{H}_i^{\circ v}$, podemos determinar $\bar{S}_i^{\circ l} - \bar{S}_i^{\circ v}$. (*a*) Para o O_2 em água, $K_i = 2{,}95 \times 10^7$ torr a 20°C e $K_i = 3{,}52 \times 10^7$ torr a 30°C. A solubilidade do O_2 em água aumenta ou diminui ao passar de 20°C para 30°C? (*b*) Utilize (9.72) para calcular $\bar{H}_i^{\circ l} - \bar{H}_i^{\circ v}$ para o O_2 em água no intervalo de 20°C a 30°C. (*c*) Considere os dados da Seção 9.8 para determinar $\bar{G}_i^{\circ l} - \bar{G}_i^{\circ v}$ para o O_2 em água a 25°C. (*d*) Calcule $\bar{S}_i^{\circ l} - \bar{S}_i^{\circ v}$ para o O_2 em água a 25°C.

9.61 Mostre que as variações da constante da lei de Henry com a temperatura e a pressão são dadas por

$$\left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial T}\right)_P = \frac{\bar{H}_i^{\circ v} - \bar{H}_i^{\circ l}}{RT^2} = \frac{\bar{H}_i^{\circ v} - \bar{H}_i^{\infty l}}{RT^2} \qquad (9.72)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{V}_i^{\circ l}}{RT} = \frac{\bar{V}_i^{\infty l}}{RT} \qquad (9.73)$$

Aspectos Gerais

9.62 Os pontos de ebulição normal do benzeno e do tolueno são 80,1°C e 110,6°C, respectivamente. Ambos os líquidos seguem bem a regra de Trouton. Para uma solução líquida benzeno-tolueno a 120°C com $x^l_{C_6H_6} = 0{,}68$, calcule a pressão de vapor e $x^v_{C_6H_6}$. Especifique as aproximações feitas. (Os valores experimentais são 2,38 atm e 0,79.)

9.63 Deduza (9.41) para os potenciais químicos de uma solução ideal obtendo $(\partial/\partial n_C)_{T,P,n_B}$ da Eq. (9.39) para $\Delta_{mis}G$. Observe que $\Delta_{mis}G = G - G^* = G - n_B\mu^*_B - n_C\mu^*_C$.

9.64 O processo da Fig. 9.6 permite calcular $\Delta_{mis}G$. (*a*) Determine as expressões de ΔG em cada etapa da Figura 9.6, admitindo que todos os gases são ideais. Para encontrar ΔG_4, utilize um resultado que se indicou no final da Seção 6.1 e que foi deduzido no Probl. 9.20. (*b*) Explique por que ΔG_1 e ΔG_6 são muito pequenos a menos que *P* seja muito alta. (*c*) Mostre que se admitirmos que ΔG_1 e ΔG_6 são desprezíveis, então

$$\Delta_{mis}G = n_ART \ln (P_A/P^*_A) + n_BRT \ln (P_B/P^*_B) \qquad (9.74)$$

(*d*) Verifique que se a lei de Raoult é obedecida, (9.74) se reduz à equação de $\Delta_{mis}G$ de uma solução ideal.

9.65 Algumas pressões do vapor e frações molares do etanol na fase vapor para soluções de etanol(et)-clorofórmio(cl), a 45°C, em função da composição da solução são vistas a seguir [G. Scatchard e C. L. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1278 (1938)]:

x_{cl}	0,2000	0,4000	0,6000	0,8000
x^v_{cl}	0,1552	0,2126	0,2862	0,4640
P/torr	454,53	435,19	391,04	298,18

A 45°C, $P^*_{et} = 172{,}76$ torr e $P^*_{cl} = 433{,}54$ torr. Empregue a Eq. (9.74) do Probl. 9.64 para calcular e representar graficamente $\Delta_{mis}G/(n_A + n_B)$.

9.66 Uma solução binária *simples* é aquela em que

$$\Delta_{mis}G = n_ART \ln x_A + n_BRT \ln x_B + (n_A + n_B)x_Ax_BW(T, P)$$

a *T* e *P* constantes, onde *W*(*T*, *P*) é uma função de *T* e *P*. A mecânica estatística indica que quando as moléculas de A e B são aproximadamente esféricas e têm tamanhos semelhantes, a solução será aproximadamente simples. Para uma solução simples, (*a*) encontre as expressões de $\Delta_{mis}H$, $\Delta_{mis}S$ e $\Delta_{mis}V$; (*b*) mostre que $\mu_A = \mu^*_A + RT \ln x_A + Wx_B^2$ com uma equação semelhante para μ_B; (*c*) obtenha as expressões para as pressões parciais no vapor em equilíbrio com a solução, P_A e P_B, admitindo que o vapor tem comportamento ideal.

9.67 Mostre que a temperaturas bem abaixo do ponto crítico, a pressão de vapor P_i do líquido *i* puro é dada por $P_i = P^\circ \exp(-\Delta_{vap}G^\circ/RT)$, onde $P^\circ \equiv 1$ bar e $\Delta_{vap}G^\circ$ é a energia de Gibbs padrão do processo de vaporização. Especifique quaisquer aproximações feitas.

9.68 Diga se cada uma das equações vistas a seguir se aplica a todas as soluções, somente a soluções ideais, somente a soluções diluídas ideais, tanto a soluções ideais como a soluções diluídas ideais, ou não se aplica a nenhuma solução. (*a*) $G = \Sigma_i n_i\mu_i$; (*b*) $\mu_i = \mu^*_i + RT \ln x_i$ para todos os componentes; (*c*) $\mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln x_i$ para todos os componentes; (*d*) $V = \Sigma_i n_i\bar{V}_i$; (*e*) $V = \Sigma_i n_i\bar{V}^*_{m,i}$; (*f*) $P_i = x_i^l P^*_i$ para todos os componentes; (*g*) $\Delta_{mis}H = 0$; (*h*) $\Delta_{mis}G = 0$.

9.69. Para cada componente de cada uma das soluções líquidas vistas a seguir, indique se ele obedece aproximadamente à lei de Raoult, à lei de Henry, ou a nenhuma das duas: (*a*) $x_{CCl_4} = 0{,}5$, $x_{CH_3OH} = 0{,}5$; (*b*) $x_{CCl_4} = 0{,}99$, $x_{CH_3OH} = 0{,}01$; (*c*) $x_{CCl_4} = 0{,}01$, $x_{CH_3OH} = 0{,}99$; (*d*) $x_{CCl_4} = 0{,}4$, $x_{SiCl_4} = 0{,}6$.

9.70 Verdadeiro ou falso? (*a*) $\Delta_{mis}G$ tem que ser negativo a *T* e *P* constantes. (*b*) $\Delta_{mis}S$ tem que ser positivo a *T* e *P* constantes. (*c*) As interações intermoleculares são desprezíveis em uma solução

ideal. (*d*) As interações soluto-soluto são desprezíveis em uma solução diluída ideal. (*e*) O estado-padrão do soluto em uma solução diluída ideal é o estado de diluição infinita a T e P da solução. (*f*) Quando se adicionam 30,0 mL de uma solução de HCl(*aq*) a 15,0% em massa a 50,0 mL de uma solução de HCl(*aq*) a 15,0% em massa a T e P constantes, o volume final tem que ser 80,0 mL.

PROBLEMAS DE REVISÃO

R9.1 Para um diagrama de fases P em função de T de uma substância pura, quantos graus de liberdade existem (*a*) no ponto triplo sólido-líquido-vapor? (*b*) ao longo da curva de equilíbrio sólido-vapor? (*c*) na região líquida?

R9.2 Para um gás obedecendo à equação de estado de virial truncada $V_m = RT/P + B(T)$, obtenha a expressão de ΔG_m para uma variação isotérmica de pressão de P_1 até P_2.

R9.3 A pressão de vapor do metano líquido é 0,57 bar a 105,0 K e 0,74 bar a 108,0 K. Determine $\Delta_{vap}H_m$ para o metano nessa faixa de temperatura. Obtenha o ponto de ebulição normal do metano. Enuncie as aproximações realizadas.

R9.4 Verdadeiro ou falso? (*a*) Em uma solução ideal não existem interações intermoleculares. (*b*) $\Delta_{mis}G$ (a T e P constantes) tem que ser negativo quando uma solução é formada a partir de dois líquidos puros. (*c*) $\Delta_{mis}S$ (a T e P constantes) tem que ser negativo quando uma solução é formada a partir de dois líquidos puros. (*d*) Em pressões abaixo da pressão do ponto triplo sólido–líquido–vapor de uma substância pura, um líquido estável não pode existir. (*e*) A curva de equilíbrio sólido–vapor no diagrama de fases P em função de T de uma substância pura começa na origem ($P = 0$, $T = 0$). (*f*) Se os líquidos B e C formam uma solução ideal e se $P_B^* = P_C^*$ à temperatura T, então o vapor em equilíbrio com uma solução líquida de B e C, à temperatura T, tem que ter a mesma composição que a solução líquida.

R9.5 (*a*) Enuncie a definição molecular de uma solução ideal. (*b*) Enuncie a definição termodinâmica de uma solução ideal. (*c*) Enuncie a definição molecular de uma solução diluída ideal. (*d*) Enuncie a definição termodinâmica de uma solução diluída ideal.

R9.6 Uma solução ideal dos líquidos B e F com $x_B^l = 0{,}400$ a 25°C tem uma pressão de vapor de 139 torr e uma composição de vapor de $x_B^v = 0{,}650$. Determine as pressões de vapor de B puro e de F puro a 25°C.

R9.7 Para cada componente de cada uma das soluções vistas a seguir, indique se ele obedece aproximadamente à lei de Raoult, à lei de Henry ou a nenhuma. (*a*) 0,30 mol de CH_3CH_2OH mais 0,70 mol de H_2O. (*b*) 2,50 mol de CH_3COCH_3 mais 0,01 mol de H_2O. (*c*) 0,30 mol de $C_6H_5CH_2CH_3$ mais 0,85 mol de $C_6H_5CH_3$.

R9.8 (*a*) Prove que $\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$. (*b*) Prove que $(\partial\mu_i / \partial P)_{T,nj} = \bar{V}_i$.

R9.9 Aplique a equação do Problema R9.8*b* para obter a expressão para o $\bar{V}_i$ de um componente de uma mistura de gases ideais.

R9.10 Para cada um dos sistemas vistos a seguir, encontre o número de graus de liberdade e faça uma escolha razoável para as variáveis intensivas independentes. (*a*) Uma solução líquida de benzeno e hexano em equilíbrio com o seu vapor. (*b*) Uma mistura em equilíbrio de $N_2(g)$, $H_2(g)$ e $NH_3(g)$, onde todo o $N_2(g)$ e todo o $H_2(g)$ vêm da dissociação do $NH_3(g)$. (*c*) Uma solução aquosa do ácido fraco HF.

R9.11 A variação da pressão do ar com a altitude é dada pela equação aproximada (14.71), onde $g = 9{,}81$ m/s², $P_0 = 760$ torr e $M = 29$ g/mol. Um alpinista consegue fazer com que a água entre em ebulição a 90,0°C. Qual é a altitude do alpinista? Utilize os dados do Probl. 2.49.

R9.12 Os volumes das soluções, a 25°C e 1 bar, que contêm 1000 g de A e n_B mols de B são dadas por $V = a + bn_B + cn_B^2 + en_B^3$, onde a, b, c e e são constantes. Obtenha as expressões de $\bar{V}_B$ e $\bar{V}_A$ para soluções de B e A a 25°C e 1 bar.

R9.13 Determine a pressão em que o ponto de fusão do gelo é −0,80°C. Considere os dados do Probl. 2.49. Especifique todas as aproximações feitas.

Soluções Não Ideais

CAPÍTULO 10

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

Utilizando argumentos moleculares e dados experimentais, obtivemos expressões para os potenciais químicos μ_i em misturas de gases ideais (Capítulo 6) e em soluções ideais e diluídas ideais (Capítulo 9). Todas as propriedades termodinâmicas provêm desses potenciais químicos. Por exemplo, obtivemos as condições de equilíbrio químico para gases ideais e soluções diluídas ideais (as constantes K_P° e K_x de equilíbrio), as condições para o equilíbrio de fases entre uma solução ideal ou solução diluída ideal e seu vapor (lei de Raoult, lei de Henry) e as diferenças entre as propriedades termodinâmicas de uma solução ideal e as propriedades dos componentes puros ($\Delta_{mis}V$, $\Delta_{mis}H$, $\Delta_{mis}S$, $\Delta_{mis}G$).

Sabemos, portanto, como lidar com soluções ideais. Todavia, todas as soluções no mundo real são não ideais. O que acontece quando o sistema não é ideal? O presente capítulo trata de (*a*) soluções líquidas e sólidas não ideais de não eletrólitos (Seções 10.1 a 10.4), (*b*) soluções de eletrólitos (Seções 10.5 a 10.9) e (*c*) misturas de gases não ideais (Seção 10.10). O Capítulo 11 considera equilíbrio químico em sistemas não ideais. Os desvios da idealidade, em muitos casos, são bastante grandes e devem ser incluídos para que sejam obtidos resultados exatos em aplicações da termodinâmica em bioquímica, na ciência ambiental e na indústria.

Os potenciais químicos em sistemas não ideais geralmente são expressos em termos de atividades e coeficientes de atividade; assim, nossa primeira tarefa é definir essas grandezas e dizer como elas são medidas.

10.1 ATIVIDADES E COEFICIENTES DE ATIVIDADE

Os potenciais químicos são as propriedades termodinâmicas fundamentais, pois todas as outras propriedades termodinâmicas podem ser obtidas dos μ_i. Para uma solução líquida ou sólida ideal (id) ou solução diluída ideal de não eletrólitos, o potencial químico de cada componente é [Eqs. (9.42), (9.43), (9.58) e (9.59)]

$$\mu_i^{id} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \qquad \text{solução ideal ou diluída ideal} \qquad \textbf{(10.1)*}$$

onde μ_i° é o potencial químico no estado-padrão definido apropriadamente. A Eq. (10.1) dá $\ln x_i = (\mu_i^{id} - \mu_i^\circ)/RT$, ou

$$x_i = \exp[(\mu_i^{id} - \mu_i^\circ)/RT] \qquad \text{solução ideal ou diluída ideal} \qquad (10.2)$$

Uma **solução não ideal** é definida como aquela que nem é ideal nem diluída ideal. Vamos discutir o comportamento de componentes das soluções não ideais em termos do afastamento do comportamento ideal ou comportamento diluído ideal. Para facilitar a comparação entre o comportamento não ideal e o ideal, escolhemos exprimir os potenciais químicos não ideais μ_i em uma forma que se assemelha muitíssimo aos potenciais químicos ideais em (10.1). Para cada componente *i* de uma solução não ideal, escolhemos um estado-padrão e simbolizamos o **potencial químico do estado-padrão** de *i* por μ_i°. (O estado-padrão será escolhido para corresponder ao estado-padrão utilizado em uma solução ideal ou solução diluída ideal; veja a seguir.) Depois, definimos a **atividade** a_i da substância *i* em qualquer solução (não ideal ou ideal) por

$$a_i \equiv \exp[(\mu_i - \mu_i^\circ)/RT] \qquad \text{qualquer solução} \qquad (10.3)$$

A Eq. (10.3) de definição para a_i é escolhida para se assemelhar a (10.2) para soluções ideais e diluídas ideais, de forma a levar a uma expressão de μ_i não ideal que possa ser facilmente comparada com (10.1). Tomando-se os logs de (10.3), obtemos ln $a_i = (\mu_i - \mu_i^\circ)/RT$, ou

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \qquad \text{qualquer solução} \qquad \textbf{(10.4)*}$$

Assim, a atividade a_i substitui a fração molar x_i na expressão de μ_i em uma solução não ideal. A partir de (10.1) e (10.4) vemos que $a_i = x_i$ em uma solução ideal ou solução diluída ideal. Quando o componente i da solução está em seu estado-padrão, μ_i é igual a μ_i° e, a partir de (10.3), sua atividade a_i é igual a 1 ($a_i^\circ = 1$).

A diferença entre o potencial químico μ_i da solução real em (10.4) e o μ_i^{id} correspondente da solução ideal em (10.1) é

$$\mu_i - \mu_i^{\text{id}} = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln (a_i/x_i)$$

Assim, a razão de a_i/x_i é uma medida do afastamento do comportamento ideal. Dessa forma, definimos o **coeficiente de atividade** γ_i (gama i) do componente i como $\gamma_i \equiv a_i/x_i$, de forma que

$$a_i = \gamma_i x_i \qquad \text{qualquer solução} \qquad \textbf{(10.5)*}$$

O coeficiente de atividade γ_i mede o grau de afastamento que o comportamento da substância i tem em relação ao comportamento ideal ou comportamento diluído ideal. A atividade a_i pode ser vista como obtida a partir da fração molar x_i por correção para a não idealidade. Em uma solução ideal ou solução diluída ideal, os coeficientes de atividade γ_i são iguais a 1. A partir de (10.4) e (10.5), os potenciais químicos em uma solução não ideal de não eletrólitos são

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i \qquad \textbf{(10.6)*}$$

Como μ_i depende de T, de P e das frações molares, a atividade a_i em (10.3) e o coeficiente de atividade $\gamma_i \equiv a_i/x_i$ dependem dessas variáveis:

$$a_i = a_i(T, P, x_1, x_2, \ldots), \qquad \gamma_i = \gamma_i(T, P, x_1, x_2, \ldots)$$

Observe a partir de (10.3) e (10.5) que a_i e γ_i são adimensionais e não negativos.

A tarefa da termodinâmica é mostrar como a_i e γ_i podem ser determinados a partir de dados experimentais; veja a Seção 10.3. A tarefa da mecânica estatística é determinar a_i e γ_i a partir das interações intermoleculares na solução.

A atividade a_i da espécie i é $a_i \equiv e^{\mu_i/RT} e^{-\mu_i^\circ/RT}$ [Eq. (10.3)]. Se a composição da solução é variada a T e P constantes, o fator $e^{-\mu_i^\circ/RT}$ permanece constante e a_i varia na proporção de $e^{\mu_i/RT}$. A atividade a_i é a uma medida do potencial químico μ_i na solução. À medida que μ_i aumenta, a_i aumenta. Se adicionarmos uma certa quantidade da substância i a uma solução, a T e P constantes o potencial químico μ_i tem que aumentar [Eq. (4.90)]. Portanto, a adição de i, a T e P constantes, a uma solução tem que aumentar a atividade a_i. Assim como o potencial químico, a_i é uma medida da tendência de i ao escape da solução.

A atividade a_i é mais conveniente para usar em cálculos numéricos do que μ_i, porque (*a*) não podemos determinar valores absolutos de μ_i (apenas valores relativos); (*b*) $\mu_i \to -\infty$ quando $x_i \to 0$; (*c*) a_i pode ser comparado com x_i (e γ_i com 1) para julgar o grau de não idealidade.

Estados-Padrão para Componentes de Soluções Não Ideais

Para completarmos as definições de (10.3) e (10.5) de a_i e γ_i, temos que especificar o estado-padrão de cada um dos componentes da solução. Junto com a Eq. (10.6) são usadas duas convenções de estado-padrão diferentes.

Convenção I Para uma solução em que as frações molares de todos os componentes podem ser variados em uma faixa considerável, geralmente se usa a Convenção I. O mais comum dos casos é uma solução de dois ou mais líquidos (por exemplo, etanol e água). O estado-padrão na Convenção I de cada componente i da solução é considerado como o líquido puro i à temperatura e pressão da solução:

$$\mu^\circ_{I,i} \equiv \mu^*_i(T, P) \qquad \text{para todos os componentes} \qquad \mathbf{(10.7)}^*$$

onde o subscrito I indica a escolha da Convenção I para os estados-padrão, o símbolo de grau indica o estado-padrão e o asterisco indica uma substância pura. *A Convenção I é a mesma convenção que a utilizada para soluções ideais* (Seção 9.6).

O valor do potencial químico $\mu_i \equiv (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$ é claramente independente da escolha do estado-padrão. No entanto, o valor de μ°_i depende da escolha do estado-padrão. Portanto, $a_i \equiv \exp[(\mu_i - \mu^\circ_i)/RT]$ [Eq. (10.3)] depende dessa escolha; consequentemente, $\gamma_i \equiv a_i/x_i$ também depende da escolha do estado-padrão. Empregamos o subscrito I para denotar atividades, coeficientes de atividade e potenciais químicos no estado-padrão na Convenção I, escrevendo-os na forma de $a_{I,i}$, $\gamma_{I,i}$ e $\mu^\circ_{I,i}$. Uma notação alternativa para $\gamma_{I,i}$ é f_i (que pode ser confundido com a grandeza fugacidade, definida na Seção 10.10).

Como o estado-padrão na Convenção I é o mesmo que o estado-padrão de soluções ideais, μ°_i na equação para a solução ideal $\mu^{id}_i = \mu^\circ_i + RT \ln x_i$ é o mesmo que $\mu^\circ_{I,i}$ na equação para a solução não ideal $\mu_i = \mu^\circ_{I,i} + RT \ln \gamma_{I,i} x_i$. Segue que, para uma solução ideal, $\gamma_{I,i} = 1$. Para uma solução não ideal, *os desvios dos* $\gamma_{I,i}$ *de 1 medem o desvio de comportamento da solução em relação ao comportamento de solução ideal.*

As Eqs. (10.6) e (10.7) dão $\mu_i = \mu^*_i + RT \ln \gamma_{I,i} x_i$. À medida que x_i tende a 1, a T e P constantes, o potencial químico μ_i tende a μ^*_i, uma vez que a solução se torna i puro. Portanto, o limite $x_i \to 1$ dessa última equação é $\mu^*_i = \mu^*_i + RT \ln \gamma_{I,i}$ ou $\ln \gamma_{I,i} = 0$ e $\gamma_{I,i} = 1$:

$$\gamma_{I,i} \to 1 \text{ quando } x_i \to 1 \qquad \text{para cada } i \qquad \mathbf{(10.8)}^*$$

O coeficiente de atividade na Convenção I da espécie i tende a 1 à medida que a composição da solução se aproxima de i puro (veja Fig. 10.3*a*).

Como o estado-padrão na Convenção I de cada componente da solução é a substância pura, as propriedades termodinâmicas de i no estado-padrão na Convenção I são iguais às correspondentes propriedades de i puro. A Convenção I coloca todos os componentes no mesmo patamar e não separa um dos componentes como o solvente. Portanto, a Convenção I é muitas vezes chamada de **convenção simétrica**.

Convenção II A Convenção II (também chamada de **convenção não simétrica**) é utilizada quando se quer tratar um dos componentes da solução (o *solvente* A) diferentemente dos outros componentes (os *solutos i*). Casos comuns são soluções de sólidos ou gases em um solvente líquido.

O estado-padrão do solvente A na Convenção II é o líquido puro A, a T e P da solução. Com $\mu^\circ_{II,A} = \mu^*_A(T, P)$, a Eq. (10.6) fica $\mu_A = \mu^*_A + RT \ln \gamma_{II,A} x_A$. Tomando o limite dessa equação quando $x_A \to 1$, determinamos [conforme em (10.8)] que $\gamma_{II,A} \to 1$ quando $x_A \to 1$. Sendo assim,

$$\mu^\circ_{II,A} = \mu^*_A(T, P), \qquad \gamma_{II,A} \to 1 \text{ quando } x_A \to 1 \qquad \mathbf{(10.9)}^*$$

Para cada soluto $i \neq$ A, a Convenção II escolhe o estado-padrão de modo que $\gamma_{II,i}$ tende a 1 no limite de diluição infinita:

$$\gamma_{II,A} \to 1 \text{ quando } x_A \to 1 \qquad \text{para cada } i \neq \text{A} \qquad \mathbf{(10.10)}^*$$

Observe que o limite em (10.10) é considerado quando a fração molar x_A do *solvente* tende a 1 (e, portanto, $x_i \to 0$), o que é bastante diferente de (10.8), onde o limite é considerado quando $x_i \to 1$. Escolhemos um estado-padrão na Convenção II que seja consistente com (10.10) como segue. Fixando μ_i em (10.6) igual a μ°_i, obtemos $0 = RT \ln \gamma_i x_i$; assim, $\gamma_{II,i} x_i$ tem que ser igual a 1 no estado-padrão. Quando x_A está próximo de 1 e as frações molares do soluto são pequenas, então de acordo com (10.10) o coeficiente $\gamma_{II,i}$ de atividade está próximo de 1. Escolhemos o estado-padrão de cada soluto i como o estado *hipotético* obtido como segue. Supomos que o comportamento de μ_i, que se mantém válido no limite de diluição infinita (a saber, $\mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln x_i$), é válido para todos os valores de x_i, e tomamos o limite quando $x_i \to 1$ (Fig. 9.20). Isso dá um estado-padrão hipotético com $\gamma_{II,i} = 1$, $x_i = 1$ e $\mu_i = \mu^\circ_i$. Esse estado hipotético corresponde ao soluto puro i em que cada molécula de i experimenta as mesmas forças intermoleculares que experimenta em uma solução diluída ideal no solvente A.

O estado-padrão do soluto na Convenção II é o mesmo que aquele utilizado para solutos em uma solução diluída ideal (Seção 9.8 e Fig. 9.20), assim as propriedades termodinâmicas no estado-padrão na Convenção II são as mesmas que para solutos em uma solução diluída ideal. (Veja o Problema 10.4.)

Os estados-padrão do soluto e do solvente na Convenção II são os mesmos que aqueles utilizados para soluções diluídas ideais. Portanto (pelo mesmo raciocínio usado anteriormente para soluções na Convenção I e ideal), em uma solução diluída ideal $\gamma_{II,A} = 1$ e $\gamma_{II,i} = 1$. *Os desvios que $\gamma_{II,A}$ e $\gamma_{II,i}$ têm em relação a 1 medem os desvios que o comportamento da solução tem em relação ao comportamento diluído ideal.*

Os conceitos de atividade e coeficiente de atividade foram apresentados pelo químico norte-americano G. N. Lewis. (Lembre-se das estruturas de pontos de Lewis, da regra do octeto de Lewis, dos ácidos e bases de Lewis.) Lewis passou a primeira parte de sua carreira em Harvard e no M.I.T. Em 1912, tornou-se chefe do departamento de química da Universidade da Califórnia, em Berkely. Em 1916, propôs que uma ligação química consiste em um par compartilhado de elétrons, uma ideia inovadora àquela época. Ele fez a medição de $\Delta_f G°$ para muitos compostos e catalogou os dados de energia livre disponíveis, chamando a atenção dos químicos para a utilidade de tais dados. O conceito de propriedades molares parciais é devido a Lewis. Seu livro de 1923, *Thermodynamics* (escrito junto com Merle Randall), tornou a termodinâmica acessível aos químicos. Lewis ficou magoado por suas primeiras ideias especulativas acerca de ligações químicas e da natureza da luz não terem sido valorizadas pelos químicos de Harvard, e em 1929 recusou um título honorário de Harvard. Passou seus últimos anos trabalhando sobre relatividade e fotoquímica.

Resumo

O potencial químico do componente i da solução é expresso em termos da atividade a_i e do coeficiente de atividade γ_i, onde a_i e γ_i são definidos de forma que $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$, em que $a_i = \gamma_i x_i$. A Convenção I escolhe o estado-padrão de cada componente da solução como a substância pura a T e P da solução; os coeficientes de atividade na Convenção I medem desvios do comportamento em relação à solução ideal. A Convenção II utiliza os mesmos estados-padrão que para uma solução diluída ideal, e os desvios que os coeficientes de atividade na Convenção II têm em relação a 1 medem os desvios do comportamento diluído ideal. Enquanto cada $\gamma_{I,i}$ tende a 1 à medida que x_i tende a 1, os coeficientes de atividade na Convenção II tendem todos a 1 à medida que a fração molar do solvente $x_A \to 1$.

10.2 FUNÇÕES DE EXCESSO

As propriedades termodinâmicas de uma solução de dois líquidos são, em muitos casos, expressas em termos de funções de excesso. A *energia de Gibbs de excesso* G^E de uma mistura de líquidos é definida como a diferença entre a energia de Gibbs real G da solução e a energia de Gibbs G^{id} de uma solução ideal hipotética com as mesmas T, P e composição que a solução real: $G^E \equiv G - G^{id}$. Definições semelhantes são válidas para outras propriedades de excesso:

$$G^E \equiv G - G^{id}, \qquad H^E \equiv H - H^{id}, \qquad S^E \equiv S - S^{id}, \qquad V^E \equiv V - V^{id} \tag{10.11}$$

A subtração de $G^{id} = H^{id} - TS^{id}$ de $G = H - TS$ dá $G^E = H^E - TS^E$.

Temos $G = \Sigma_i n_i\mu_i = \Sigma_i n_i(\mu_i^* + RT \ln \gamma_{I,i}x_i)$ [Eqs. (9.23), (10.6) e (10.7)], e (uma vez que $\gamma_{I,i} = 1$ em uma solução ideal) $G^{id} = \Sigma_i n_i(\mu_i^* + RT \ln x_i)$. A subtração dá

$$G - G^{id} = G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_{I,i} \tag{10.12}$$

de modo que G^E pode ser determinado a partir dos coeficientes de atividade. Contrariamente, se G^E é conhecido como uma função da composição da solução, os coeficientes de atividade podem ser calculados a partir de G^E (veja o Problema 10.5).

As funções de excesso são determinadas a partir de propriedades de mistura. Temos

$$G^E \equiv G - G^{id} = G - G^{id} + G^* - G^* = G - G^* - (G^{id} - G^*)$$

$$G^E = \Delta_{mis}G - \Delta_{mis}G^{id}$$

O mesmo argumento se mantém válido para outras propriedades de excesso, e (uma vez que $\Delta_{mis}H^{id} = 0$ e $\Delta_{mis}V^{id} = 0$)

$$G^E = \Delta_{mis}G - \Delta_{mis}G^{id}, \qquad S^E = \Delta_{mis}S - \Delta_{mis}S^{id},$$
$$H^E = \Delta_{mis}H, \qquad V^E = \Delta_{mis}V$$

onde $\Delta_{mis}G^{id}$ e $\Delta_{mis}S^{id}$ são dados por (9.44) e (9.46).

A Fig. 10.1 mostra curvas típicas de G, G^{id}, $\Delta_{mis}G$, $\Delta_{mis}G^{id}$ e G^E em função da composição a T e P constantes para soluções de dois líquidos B e C que mostram desvios positivos da idealidade. No traçado das curvas, supôs-se arbitrariamente que $G_{m,C} = 0$ e $G_{m,B} = 10$ kJ/mol.

10.3 DETERMINAÇÃO DE ATIVIDADES E COEFICIENTES DE ATIVIDADE

O formalismo da Seção 10.1 não nos leva a lugar algum, a menos que consigamos determinar os coeficientes de atividade. Uma vez que esses sejam conhecidos, os potenciais químicos μ_i são conhecidos, considerando que $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i$ [Eq. 10.6)]. A partir dos potenciais químicos, as outras propriedades termodinâmicas podem ser determinadas.

Os coeficientes de atividade geralmente são determinados a partir de dados sobre equilíbrios de fase, e mais comumente a partir de medições de pressão de vapor. A condição para o equilíbrio de fase entre a solução e seu vapor é que, para cada espécie i, o potencial químico μ_i na solução deve ser igual ao potencial químico de i na fase vapor, μ_i^v. Vamos supor que o vapor em equilíbrio com a solução é uma mistura de gases ideais. Os afastamentos da idealidade em gases são geralmente muito menores que os afastamentos do comportamento de solução ideal nos líquidos. (Veja a Seção 10.10 para uma discussão sobre a não idealidade dos gases.) Como μ_i^v depende da pressão parcial P_i de vapor, e como μ_i em solução depende de γ_i, a medição de P_i permite determinar o coeficiente de atividade γ_i. A pressão parcial de vapor P_i permite que investiguemos a tendência de i ao escape da solução.

Convenção I

Suponha que queiramos as atividades $a_{I,i}$ e coeficientes $\gamma_{I,i}$ de atividade para a escolha de estados-padrão na Convenção I. Lembre-se de que, para uma solução ideal, partimos de $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i^l$ e obtemos a lei de Raoult $P_i = x_i^l P_i^*$ (Seção 9.6). Para uma solução real, a atividade substitui a fração molar em μ_i, e temos $\mu_i = \mu_{I,i}^\circ + RT \ln a_{I,i}$. Também os estados-padrão na Convenção I são os mesmos que os estados-padrão de solução ideal; assim, μ_i° tem o mesmo significado nessas duas expressões para μ_i. Portanto, exatamente as mesmas etapas que deram a lei de Raoult $P_i = x_i^l P_i^*$ na Seção 9.6 darão, para uma solução não ideal,

$$P_i = a_{I,i} P_i^* \qquad \text{vapor ideal, } P \text{ não muito alta} \qquad \textbf{(10.13)*}$$

Assim, $a_{I,i} = P_i/P_i^*$, em que P_i é a pressão parcial de i no vapor em equilíbrio com a solução e P_i^* é a pressão de vapor de i puro na temperatura da solução.

A uma dada temperatura, P_i^* é uma constante; então (10.13) mostra que a atividade $a_{I,i}$ de uma substância em uma solução é proporcional à pressão parcial P_i no vapor em equilíbrio com a solução. Portanto, uma representação gráfica de P_i em função de x_i^l é, exceto por uma mudança de escala, a mesma que uma representação gráfica de $a_{I,i}$ em função de x_i^l. A Fig. 9.21*a* é a representação gráfica de P_{cl} em função de x_{cl}^l para soluções de acetona-clorofórmio a 35°C. Para mudar essas curvas para curvas de atividade, dividimos P_{ac} por P_{ac}^* (que é uma constante) e dividimos P_{cl} por P_{cl}^* sendo $a_{I,ac} = P_{ac}/P_{ac}^*$ e $a_{I,cl} = P_{cl}/P_{cl}^*$. A Fig. 10.2 mostra as curvas de atividade resultantes, que têm os mesmos formatos que as curvas de pressão de vapor na Fig. 9.21*a*. As curvas da Fig. 10.2 concordam com o resultado de que a_i tem que aumentar à medida que x_i aumenta (Seção 10.1). As linhas tracejadas da Fig. 10.2 mostram as atividades hipotéticas de solução ideal $a_i^{id} = x_i$.

Considerando que $a_{I,i} = \gamma_{I,i} x_i$, a Eq. (10.13) fica assim

$$P_i = \gamma_{I,i} x_i^l P_i^* \qquad \text{ou} \qquad x_i^v P = \gamma_{I,i} x_i^l P_i^* \qquad (10.14)$$

onde x_i^l é a fração molar de i na solução líquida (ou sólida), x_i^v é sua fração molar no vapor

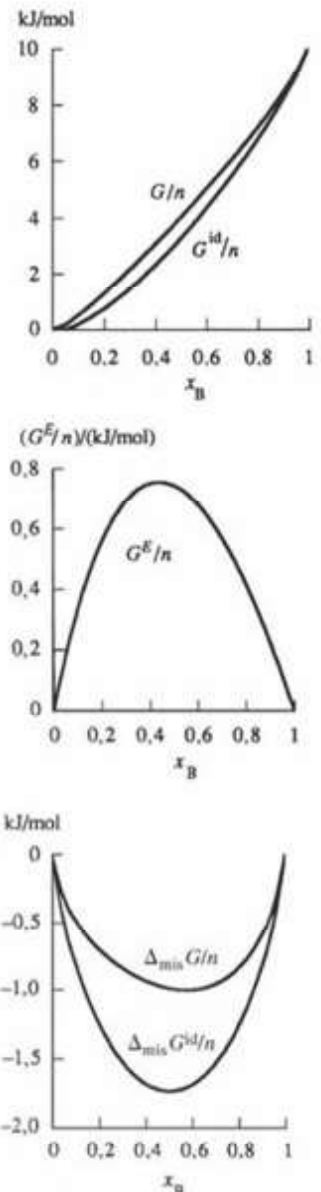



Figura 10.1

Curvas típicas de G, G^E e $_{mis}G$ a 25°C para soluções de dois líquidos que mostram desvios positivos da idealidade. G^{id} e $_{mis}G^{id}$ são as propriedades correspondentes para soluções ideais. Logicamente, $G_{id}^E = 0$. n é número total de mols.

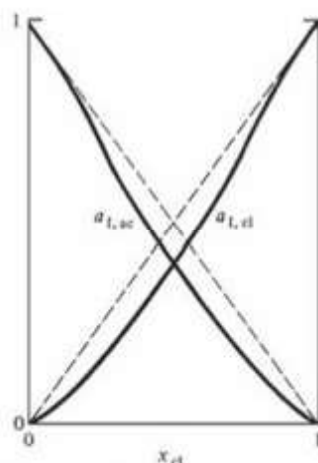



Figura 10.2

Atividades na Convenção I em função da composição para soluções de acetona-clorofórmio a 35°C. As linhas tracejadas são para uma solução ideal.

sobre a solução e P é a pressão de vapor da solução. Para determinar $a_{I,i}$ e $\gamma_{I,i}$, medimos a pressão de vapor da solução e analisamos o vapor e o líquido para determinar x_i^v e x_i^l. Para uma solução de dois componentes, a composição do vapor pode ser determinada condensando-se uma parcela dele, medindo-se a massa específica ou o índice de refração do condensado, e comparando-se com valores para soluções de composição conhecida. A Eq. (10.14) é a lei de Raoult modificada para considerar a não idealidade de soluções.

Como a pressão parcial P_i^{id} acima de uma solução ideal é dada pela lei de Raoult como $P_i^{id} = x_i^l P_i^*$, a Eq. (10.14) pode ser escrita como $\gamma_{I,i} = P_i/P_i^{id}$. O coeficiente de atividade na Convenção I é a razão entre a pressão parcial real no vapor e a pressão parcial no vapor caso a solução fosse ideal. Se o componente i mostra um desvio positivo (Seção 9.8) em relação à idealidade ($P_i > P_i^{id}$), então seu coeficiente de atividade $\gamma_{I,i}$ é maior que 1. Um desvio negativo em relação à idealidade ($P_i < P_i^{id}$) significa que $\gamma_{I,i} < 1$. Na Fig. 9.21*a*, γ_I para a acetona e γ_I para o clorofórmio são menores que 1 para as composições de todas as soluções. Na Fig. 9.21*b*, os γ_I são maiores que 1.

Observe em (10.6) e (10.1) que ter os γ_I menores que 1 significa que os potenciais químicos são menores que os potenciais químicos μ^{id} das soluções ideais correspondentes. Assim, G (que é igual a $\Sigma_i n_i\mu_i$) é menor que G^{id}, e a solução é mais estável que a solução ideal correspondente. Desvios negativos significam que os componentes da solução se sentem à vontade um em relação ao outro e têm uma tendência menor a escapar da vizinhança muito próxima de um com o outro por vaporização; a comparação é feita com uma solução ideal, em que os componentes têm as mesmas afinidades um pelo outro que pelas moléculas de sua própria espécie. Soluções com desvios positivos são menos estáveis que as soluções ideais correspondentes. Se os desvios positivos ficam suficientemente grandes, a solução vai se separar em duas fases líquidas, cujas composições diferem uma da outra e cujo G total é menor que o da solução (miscibilidade parcial — Seção 12.7).

EXEMPLO 10.1 Coeficientes de atividade na Convenção I

Para soluções de acetona (ac) e clorofórmio (cl) a 35,2°C, as pressões de vapor P e as frações molares na fase vapor da acetona x_{ac}^v são dadas na Tabela 10.1 como funções da fração molar da acetona na fase líquida x_{ac}^l. (Esses dados são representados graficamente na Fig. 9.21.) (*a*) Determine os coeficientes de atividade na Convenção I nessas soluções. (*b*) Determine $\Delta_{mis}G$, quando são misturados 0,200 mol de acetona e 0,800 mol de clorofórmio a 35,2° e 1 bar.

(*a*) Para $x_{ac}^l = 0{,}0821$, a Eq. (10.14) dá

$$\gamma_{I,ac} = \frac{x_{ac}^v P}{x_{ac}^l P_{ac}^*} = \frac{0{,}0500(279{,}5 \text{ torr})}{0{,}0821(344{,}5 \text{ torr})} = 0{,}494$$

$$\gamma_{I,chl} = \frac{x_{cl}^v P}{x_{cl}^l P_{cl}^*} = \frac{0{,}9500(279{,}5 \text{ torr})}{0{,}9179(293 \text{ torr})} = 0{,}987$$

TABELA 10.1

Pressões de Vapor e Composições de Vapor para Soluções de Acetona-Clorofórmio a 35,2°C

x_{ac}^l	x_{ac}^v	P/torr	x_{ac}^l	x_{ac}^v	P/torr
0,0000	0,0000	293	0,6034	0,6868	267
0,0821	0,0500	$279_{,5}$	0,7090	0,8062	286
0,2003	0,1434	262	0,8147	0,8961	307
0,3365	0,3171	249	0,9397	0,9715	332
0,4188	0,4368	248	1,0000	1,0000	$344_{,5}$
0,5061	0,5625	255			

Tratamento semelhante de outros dados e emprego de (10.8) dão

x_{ac}	0	0,082	0,200	0,336	0,506	0,709	0,815	0,940	1
$\gamma_{I,ac}$		0,494	0,544	0,682	0,824	0,943	0,981	0,997	1
$\gamma_{I,cl}$	1	0,987	0,957	0,875	0,772	0,649	0,588	0,536	
x_{cl}	1	0,918	0,800	0,664	0,494	0,291	0,185	0,060	0

A Fig. 10.3*a* é a representação gráfica dos coeficientes γ_I de atividade em função da composição da solução.

(*b*) A mistura é a 1 bar, e para $x_{ac} = 0{,}200$ a solução está sob uma pressão de 262 torr (sua pressão de vapor), e os γ_I são para essa pressão. No entanto, para soluções líquidas, os coeficientes de atividade (como os potenciais químicos) variam muito lentamente com a pressão, e o efeito da variação de pressão nos γ_I pode ser ignorado. Temos

$$\Delta_{mis}G = G - G^* = \sum_i n_i(\mu_i - \mu_i^*) = \sum_i n_i(\mu_{I,i}^\circ + RT \ln \gamma_{I,i}x_i - \mu_i^*)$$

$$\Delta_{mis}G = \sum_i n_i RT \ln \gamma_{I,i}x_i$$

uma vez que $\mu_{I,i}^\circ = \mu_i^*$ [Eq. (10.7)]. Então,

$$\Delta_{mis}G = [8{,}314 \text{ J/(mol K)}](308{,}4 \text{ K})$$
$$\times \{(0{,}200 \text{ mol}) \ln [(0{,}544)(0{,}200)] + (0{,}800 \text{ mol}) \ln [(0{,}957)(0{,}800)]\}$$
$$= -1685 \text{ J}$$

Exercício

Para uma solução de acetona-clorofórmio a 35,2°C com $x_{ac}^l = 0{,}4188$, use a Tabela 10.1 para determinar $\gamma_{I,ac}$ e $\gamma_{I,cl}$. Determine $\Delta_{mis}G$, quando 0,4188 mol de acetona e 0,5812 de clorofórmio são misturados a 35,2°C e 1 bar. (*Resposta*: 0,751; 0,820; –2347 J.)

A partir dos coeficientes de atividade calculados no presente exemplo, podemos determinar as energias de Gibbs molares parciais relativas (Fig. 9.11) nas soluções usando $\mu_i - \mu_i^* = RT \ln \gamma_{I,i}x_i$.

O uso de $P_i = \gamma_{I,i}x_iP_i^*$ na equação de $\Delta_{mis}G$ no presente exemplo dá $\Delta_{mis}G = \Sigma_i\, n_iRT \ln (P_i/P_i^*)$. Essa equação (anteriormente dada no Problema 9.64) permite o cálculo de $\Delta_{mis}G$ diretamente a partir de dados de pressão de vapor (Seção 9.3).

Os grandes desvios negativos de γ_I em relação a 1 no presente exemplo (e os correspondentes grandes desvios negativos da lei de Raoult na Fig. 9.21*a*) indicam grandes desvios em relação ao comportamento de soluções ideais. Espectros de ressonância magné-

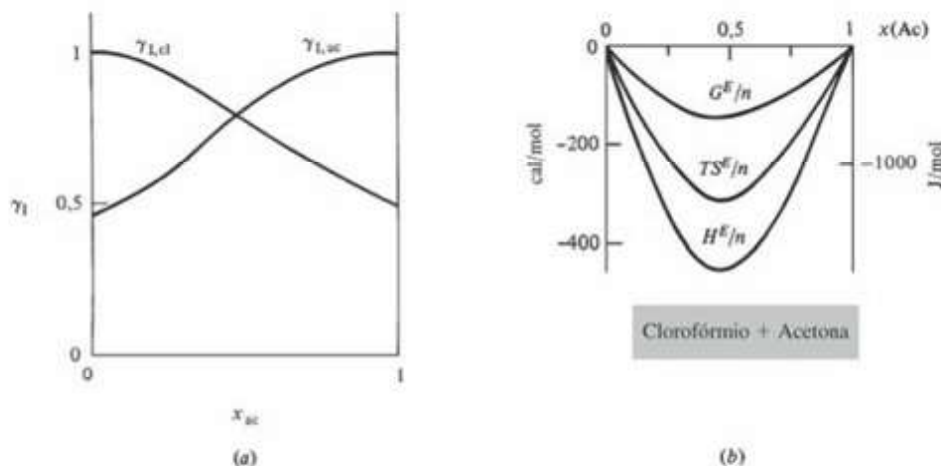



Figura 10.3

Propriedades de soluções de acetona-clorofórmio a 35°C. (*a*) Coeficientes de atividade na Convenção I. (*b*) Funções de excesso (*n* é o número total de mols).

tica nuclear indicam que esses desvios são devidos a ligações hidrogênio entre a acetona e o clorofórmio, de acordo com $Cl_3C—H∘O=C(CH_3)_2$. [A. Apelblat *et al.*, *Fluid Phase Equilibria*, **4**, 229 (1980).] A ligação hidrogênio torna a atração intermolecular acetona-clorofórmio mais forte que a média das atrações acetona-acetona e clorofórmio-clorofórmio. Portanto, o $\Delta_{mis}H$ é negativo, comparado com zero para a formação de uma solução ideal. A ligação hidrogênio dá um significativo grau de ordem na mistura, tornando $\Delta_{mis}S$ menor do que para a formação de uma solução ideal. O efeito de entalpia vem a superar o efeito de entropia, e $\Delta_{mis}G = \Delta_{mis}H - T\,\Delta_{mis}S$ é menor que $\Delta_{mis}G$ para a formação de uma solução ideal. A Fig. 10.3*b* mostra H^E/n, TS^E/n e G^E/n para soluções de acetona-clorofórmio a 35°C, onde as propriedades de excesso são (Seção 10.2) $H^E = \Delta_{mis}H$, $S^E = \Delta_{mis}S - \Delta_{mis}S^{id}$ e $G^E = \Delta_{mis}G - \Delta_{mis}G^{id}$.

Tanto os efeitos de energia ($\Delta_{mis}H$) quanto os efeitos de entropia ($\Delta_{mis}S$) contribuem para desvios em relação ao comportamento de solução ideal. Às vezes, o efeito de entropia é mais importante do que o efeito de energia. Por exemplo, para uma solução de 0,5 mol de etanol e 0,5 mol de água a 25°C, $H^E = \Delta_{mis}H$ é negativo ($\Delta_{mis}H = -400$ J/mol), mas TS^E é muito mais negativo que H^E ($TS^E = -1200$ J/mol), então $G^E = H^E - TS^E$ é muito positivo. A solução é menos estável que a solução ideal correspondente. Essa solução mostra desvios positivos da idealidade, ainda que a mistura seja exotérmica.

Convenção II

Agora suponha que queiramos os coeficientes de atividade na Convenção II. Os estados-padrão na Convenção II são os mesmos que para uma solução diluída ideal. Enquanto $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ para uma solução diluída ideal, temos $\mu_i = \mu_{II,i}^\circ + RT \ln a_{II,i}$ em uma solução não ideal. Sendo assim, exatamente as mesmas etapas que levaram à lei de Henry $P_i = K_i x_i^l$ [Eq. (9.63)] para os solutos e a lei de Raoult $P_A = x_A^l P_A^*$ [Eq. (9.64)] para o solvente levam a formas modificadas dessas leis na Convenção II, com frações molares substituídas pelas atividades. Portanto, as pressões parciais no vapor de qualquer solução são

$$P_i = K_i a_{II,i} = K_i \gamma_{II,i} x_i^l \qquad \text{para } i \neq \text{A, vapor ideal} \qquad (10.15)$$

$$P_A = a_{II,A} P_A^* = \gamma_{II,A} x_A^l P_A^* \qquad \text{vapor ideal, } P \text{ não muito alta} \qquad (10.16)$$

onde A é o solvente. Para aplicar (10.15), precisamos da constante K_i da lei de Henry. Ela pode ser determinada por medições em soluções muito diluídas, onde $\gamma_{II,i} = 1$. Desse modo, as medições da pressão de vapor dão as atividades e coeficientes de atividade na Convenção II. As Eqs. (10.15) e (10.16) dão $\gamma_{II,i} = P_i/P_A^{dil\text{-}id}$ e $\gamma_{II,A} = P_A/P_A^{dil\text{-}id}$, onde dil-id significa diluída ideal.

EXEMPLO 10.2 Coeficientes de atividade na Convenção II

Determine os coeficientes de atividade na Convenção II a 35,2°C para soluções de acetona-clorofórmio, considerando a acetona como o solvente. Utilize a Tabela 10.1.

Normalmente, poderia se usar a Convenção I para soluções de acetona-clorofórmio, mas, para fins de ilustração, usamos a Convenção II. A Eq. (10.16) para o coeficiente $\gamma_{II,A}$ de atividade do solvente na Convenção II é a mesma que a equação na Convenção I (10.14), então $\gamma_{II,A} = \gamma_{I,A}$. Como a acetona foi designada como solvente, temos $\gamma_{II,ac} = \gamma_{I,ac}$. Os valores de $\gamma_{I,ac}$ foram determinados no Exemplo 10.1.

Para o clorofórmio como soluto, a Eq. (10.15) dá $\gamma_{II,cl} = P_{cl}/K_{cl}x_{cl}^l$. Precisamos da constante K_{cl} da lei de Henry. Na Fig. 9.21*a*, a linha tracejada da lei de Henry para o clorofórmio corta o eixo da direita em 145 torr, e esse é o valor de K_{cl} na acetona. (Um valor mais exato de K_{cl} pode ser encontrado representando-se graficamente P_{cl}/x_{cl}^l em função de x_{cl}^l e extrapolando-se para $x_{cl}^l = 0$. Veja também o Problema 10.11.) Os dados da Tabela 10.1 e $K_{cl} = 145$ torr, então, permitem o cálculo de $\gamma_{II,cl}$. Pode-se economizar tempo observando que $\gamma_{I,i} = P_i/x_i^l P_i^*$, de modo que $\gamma_{II,i}/\gamma_{I,i} = (P_i/K_i x_i^l) \div (P_i/x_i^l P_i^*) = P_i^*/K_i = (293 \text{ torr})/(145 \text{ torr}) = 2{,}02$. Assim, $\gamma_{II,cl} = 2{,}02\gamma_{I,cl}$. Usando os valores de $\gamma_{I,cl}$ do Exemplo 10.1 e (10.10), encontramos

x_{ac}	0	0,082	0,200	0,336	0,506	0,709	0,815	0,940	1
$\gamma_{II,cl}$	2,02	1,99	1,93	1,77	1,56	1,31	1,19	1,08	1
$\gamma_{II,ac}$		0,494	0,544	0,682	0,824	0,943	0,981	0,997	1

Os γ_{II} são graficamente representados na Fig. 10.4. Ambos os γ_{II} tendem a 1 à medida que a fração molar do solvente $x_{ac} \rightarrow 1$, ao passo que $\gamma_{I,cl} \rightarrow 1$, à medida que $x_{cl} \rightarrow 1$ e $\gamma_{I,ac} \rightarrow 1$, à medida que $x_{ac} \rightarrow 1$ (Fig. 10.3*a*).

Exercício

Use a Tabela 10.1 para determinar $\gamma_{II,ac}$ e $\gamma_{II,cl}$ em uma solução de acetona-clorofórmio a 35,2°C com $x^l_{ac} = 0{,}4188$, se a acetona for considerada como o solvente. (*Resposta*: 0,751; $1{,}65_6$.)

Figura 10.4

Coeficientes de atividade na Convenção II em função da composição para soluções de acetona-clorofórmio a 35°C com a acetona considerada como o solvente.

Observe que $\gamma_{II,cl} > 1$ com a acetona como solvente, ao passo que $\gamma_{I,cl} < 1$ (Fig. 10.3*a*). Isso corresponde ao fato de que P_{cl} na Fig. 9.21*a* é menor que a correspondente pressão parcial na curva tracejada (solução ideal) da lei de Raoult, e P_{cl} é maior que a correspondente pressão parcial (solução diluída ideal) da lei de Henry. γ_I mede desvios em relação ao comportamento de solução ideal; γ_{II} mede desvios em relação ao comportamento de solução diluída ideal.

Já que $\gamma_{II,cl} > 1$ e $\gamma_{II,ac} < 1$ para a acetona como solvente, μ_{cl} na Eq. (10.6) é maior que $\mu_{cl}^{dil\text{-}id}$, o potencial químico do clorofórmio em uma solução diluída ideal hipotética de mesma composição, e $\mu_{ac} < \mu_{ac}^{dil\text{-}id}$. Em uma solução diluída ideal hipotética, as moléculas do clorofórmio interagem apenas com a acetona solvente, e essa é uma interação favorável devido às ligações hidrogênio, como foi discutido anteriormente. Na solução real, as moléculas de $CHCl_3$ também interagem com outras moléculas de $CHCl_3$, o que é uma interação menos favorável do que com as moléculas de acetona; isso eleva μ_{cl} acima de $\mu_{cl}^{dil\text{-}id}$. Em uma solução diluída ideal, a interação da acetona solvente com o clorofórmio soluto tem um efeito insignificante em $\mu_{ac}^{dil\text{-}id}$. Na solução real, a interação acetona-clorofórmio é significativa, e como essa interação é favorável, μ_{ac} é menor que $\mu_{ac}^{dil\text{-}id}$.

A Equação de Gibbs-Duhem

Os coeficientes de atividade de solutos não voláteis podem ser determinados a partir de dados de pressão de vapor usando-se a equação de Gibbs-Duhem, que vamos obter a seguir. Tomando a diferencial total de $G = \Sigma_i n_i \mu_i$ [Eq. (9.23)], determinamos a variação de G na solução em qualquer processo infinitesimal (inclusive processos que variam os números de mols dos componentes da solução)

$$dG = d\sum_i n_i\mu_i = \sum_i d(n_i\mu_i) = \sum_i (n_i\, d\mu_i + \mu_i\, dn_i) = \sum_i n_i\, d\mu_i + \sum_i \mu_i\, dn_i$$

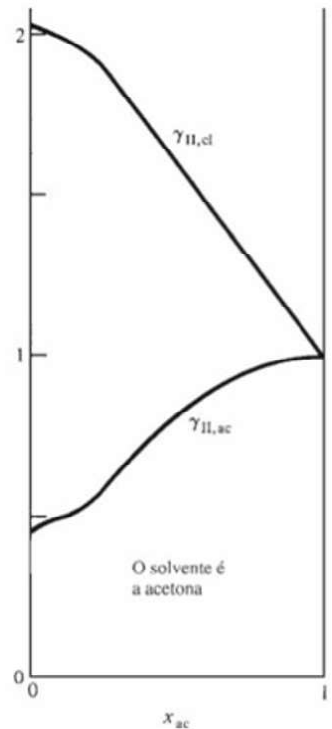
O uso de $dG = -S\,dT + V\,dP + \Sigma_i\, \mu_i\, dn_i$ [Eq. (4.73)] dá

$$-S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_i\, dn_i = \sum_i n_i\, d\mu_i + \sum_i \mu_i\, dn_i$$

$$\sum_i n_i\, d\mu_i + S\,dT - V\,dP = 0 \qquad (10.17)$$

Essa é a **equação de Gibbs-Guhem**. Sua aplicação mais comum é a um processo com T e P constantes ($dT = 0 = dP$), onde fica assim

$$\sum_i n_i\, d\mu_i \equiv \sum_i n_i\, d\bar{G}_i = 0 \qquad T, P \text{ constantes} \qquad (10.18)$$

A Eq. (10.18) pode ser generalizada para qualquer propriedade molar parcial, como segue. Se Y é qualquer propriedade extensiva de uma solução, então $Y = \Sigma_i\, n_i\, \bar{Y}_i$ [Eq. (9.26)] e $dY = \Sigma_i\, n_i\, d\bar{Y}_i + \Sigma_i\, \bar{Y}_i\, dn_i$. A Eq. (9.25) com $dT = 0 = dP$ fica $dY = \Sigma_i\, \bar{Y}_i\, dn_i$. Igualando essas duas expressões para dY, obtemos

$$\sum_i n_i\, d\bar{Y}_i = 0 \quad \text{ou} \quad \sum_i x_i\, d\bar{Y}_i = 0 \qquad T, P \text{ constantes} \tag{10.19}$$

na qual a forma que envolve as frações molares x_i foi determinada dividindo-se pelo número total de mols. A equação de Gibbs-Duhem (10.19) mostra que os $\bar{Y}_i$ não são todos independentes. Sabendo os valores de $r - 1$ dos $\bar{Y}_i$ como funções de composição para uma solução de r componentes, podemos integrar (10.19) determinando $\bar{Y}_r$.

Para uma solução de dois componentes, a Eq. (10.19) com $Y = V$ (o volume) fica $x_A\, d\bar{V}_A + x_B\, d\bar{V}_B = 0$ ou $d\bar{V}_A = -(x_B/x_A)\, d\bar{V}_B$, a T e P constantes. Assim, $d\bar{V}_A$ e $d\bar{V}_B$ devem ter sinais opostos, como na Fig. 9.9. De modo semelhante, $d\mu_A$ e $d\mu_B$ devem ter sinais opostos quando a composição da solução varia a T e P constantes.

Coeficientes de Atividade de Solutos Não Voláteis

Para uma solução de um sólido em um solvente líquido, a pressão parcial do soluto no vapor sobre a solução geralmente é imensuravelmente pequena, não podendo ser utilizada para determinar o coeficiente de atividade do soluto. A medição da pressão de vapor como uma função da composição da solução dá P_A, a pressão parcial do solvente, e, dessa forma, permite o cálculo do coeficiente de atividade do solvente, γ_A, como uma função da composição. A seguir utilizamos a equação de Gibbs-Duhem integrada para determinar o coeficiente γ_B de atividade do soluto.

Após a divisão por $n_A + n_B$, a equação de Gibbs-Duhem (10.18) dá

$$x_A\, d\mu_A + x_B\, d\mu_B = 0 \qquad T, P \text{ constantes} \tag{10.20}$$

A partir de (10.6), temos $\mu_A = \mu_A^\circ(T, P) + RT \ln \gamma_A + RT \ln x_A$ e

$$d\mu_A = RT\, d \ln \gamma_A + (RT/x_A)\, dx_A \qquad T, P \text{ constantes}$$

De forma semelhante, $d\mu_B = RT\, d \ln \gamma_B + (RT/x_B)\, dx_B$ a T e P constantes. A substituição para $d\mu_A$ e $d\mu_B$ em (10.20) dá, após divisão por RT:

$$x_A\, d \ln \gamma_A + dx_A + x_B\, d \ln \gamma_B + dx_B = 0 \qquad T, P \text{ constantes} \tag{10.21}$$

Como $x_A + x_B = 1$, temos $dx_A + dx_B = 0$, e a última equação fica assim

$$d \ln \gamma_B = -(x_A/x_B)\, d \ln \gamma_A \qquad T, P \text{ constantes} \tag{10.22}$$

Integrando entre os estados 1 e 2, e escolhendo a Convenção II, obtemos

$$\ln \gamma_{II,B,2} - \ln \gamma_{II,B,1} = -\int_1^2 \frac{x_A}{1 - x_A}\, d \ln \gamma_{II,A} \quad T, P \text{ constantes} \tag{10.23}$$

Seja o estado 1 o solvente puro A. Então, $\gamma_{II,B,1} = 1$ [Eq. (10.10) e $\ln \gamma_{II,B,1} = 0$. Representamos graficamente $x_A/(1 - x_A)$ em função de $\ln \gamma_{II,A}$. A área sob a curva que vai de $x_A = 1$ até $x_A = x_{A,2}$ dá $-\ln \gamma_{II,B,2}$. Ainda que o integrando $x_A/(1 - x_A) \to \infty$ à medida que $x_A \to 1$, a área sob a curva é finita; porém, o infinito dificulta avaliar exatamente a integral em (10.23) graficamente. Uma maneira conveniente para evitar esse infinito encontra-se discutida no Problema 10.34. [A Eq. (10.23) é para uma solução de dois componentes. Surpreendentemente, se os dados de coeficientes de atividade para um dos componentes de uma solução de componentes múltiplos estão disponíveis em toda a faixa de composições, pode-se determinar os coeficientes de atividade de todos os outros componentes; veja *Pitzer* (1995) p. 220, 250, 300.]

Alguns coeficientes de atividade para soluções aquosas de sacarose a 25°C calculados a partir de medições da pressão de vapor e da equação de Gibbs-Duhem são:

$x(H_2O)$	0,999	0,995	0,980	0,960	0,930	0,900
$\gamma_{II}(H_2O)$	1,0000	0,9999	0,998	0,990	0,968	0,939
$\gamma_{II}(C_{12}H_{22}O_{11})$	1,009	1,047	1,231	1,58	2,31	3,23

Observe em (10.22) que o $\gamma_{II,\text{sacarose}}$ tem que aumentar quando γ_{II,H_2O} diminui a T e P constantes. Por causa do grande tamanho de uma molécula de sacarose (peso molecular 342) em comparação com uma molécula de água, os valores das frações molares podem levar alguém

a se enganar pensando que uma solução é mais diluída do que na realidade é. Por exemplo, em uma solução aquosa de sacarose com x(sacarose) = 0,10, 62% dos átomos estão nas moléculas da sacarose, e a solução é extremamente concentrada. Mesmo que apenas 1 molécula entre 10 seja sacarose, o grande tamanho das moléculas de sacarose torna altamente provável para uma dada molécula de sacarose estar próximo de diversas outras moléculas de sacarose, e $\gamma_{II,sacarose}$ desvia-se muito de 1.

Soluções aquosas de sacarose têm $\gamma_{II,i} > 1$ e $\gamma_{II,A} < 1$. O mesmo raciocínio usado para soluções de acetona-clorofórmio mostra que as interações sacarose-H_2O são mais favoráveis que as interações sacarose-sacarose.

Outros Métodos para Determinar Coeficientes de Atividade

Algumas outras propriedades de equilíbrio de fase que podem ser usadas para determinar coeficientes de atividade são pontos de congelamento das soluções (Seção 12.3) e pressões osmóticas das soluções (Seção 12.4). Os coeficientes de atividade de eletrólitos em solução podem ser determinados a partir de dados de pilhas galvânicas (Seção 13.9).

Em processos industriais, as misturas líquidas são frequentemente separadas em seus componentes puros por destilação. O eficiente desenho dos aparelhos de destilação exige conhecimento das pressões parciais dos componentes da mistura no vapor, o que, por sua vez, exige conhecimento dos coeficientes de atividade na mistura. Portanto, os engenheiros químicos criaram vários métodos para estimar coeficientes de atividade. Os métodos de contribuição de grupos expressam os coeficientes de atividade como funções das frações molares e de parâmetros para interações entre os vários grupos químicos nas moléculas dos componentes da solução. Os valores dos parâmetros foram escolhidos para dar bons ajustes para coeficientes de atividade conhecidos. Tais métodos de contribuição de grupos (com nomes como ASOG e UNIFAC) geralmente funcionam muito bem, mas às vezes dão resultados muito inexatos.

Outras abordagens da estimativa de coeficientes de atividade são consideradas nos Problemas 10.13 a 10.19. Uma discussão profunda de métodos de estimativa de coeficientes de atividade em misturas líquidas é dada em *Poling, Prausnitz e O'Connell*, cap. 8.

10.4 COEFICIENTES DE ATIVIDADE NAS ESCALAS DE MOLALIDADE E DE CONCENTRAÇÃO MOLAR

Até agora, neste capítulo, vimos exprimindo composições de soluções usando frações molares e escrevendo o potencial químico de cada soluto i como

$$\mu_i = \mu^\circ_{II,i} + RT \ln \gamma_{II,i} x_i \qquad \text{onde } \gamma_{II,i} \to 1 \text{ quando } x_A \to 1 \tag{10.24}$$

onde A é o solvente. No entanto, para soluções de sólidos ou gases em um líquido, os potenciais químicos do soluto geralmente são expressos em termos de molalidades. A molalidade do soluto i é $m_i = n_i/n_A M_A$ [Eq. (9.3)]. A divisão do numerador e denominador por n_{tot} dá $m_i = x_i/x_A M_A$ e $x_i = m_i x_A M_A$. A expressão de μ_i fica assim

$$\mu_i = \mu^\circ_{II,i} + RT \ln (\gamma_{II,i} m_i x_A M_A m^\circ/m^\circ) \tag{10.25}$$

$$\mu_i = \mu^\circ_{II,i} + RT \ln (M_A m^\circ) + RT \ln (x_A \gamma_{II,i} m_i/m^\circ) \tag{10.26}$$

onde, para manter as equações posteriores dimensionalmente corretas, o argumento do logaritmo foi multiplicado e dividido por m°, onde m° é definido por $m^\circ \equiv 1$ mol/kg. Podemos tomar o logaritmo apenas de um número adimensional. A grandeza $M_A m^\circ$ é adimensional. Por exemplo, para a H_2O, $M_A m^\circ$ = (18 g/mol) × (1 mol/kg) = 0,018.

Agora definimos $\mu^\circ_{m,i}$ e $\gamma_{m,i}$ como

$$\mu^\circ_{m,i} \equiv \mu^\circ_{II,i} + RT \ln (M_A m^\circ), \qquad \gamma_{m,i} \equiv x_A \gamma_{II,i} \tag{10.27}$$

Com essas definições, μ_i fica

$$\mu_i = \mu^\circ_{m,i} + RT \ln (\gamma_{m,i} m_i/m^\circ), \qquad m^\circ \equiv 1 \text{ mol/kg}, \qquad i \neq \text{A} \tag{10.28*}$$

$$\gamma_{m,i} \to 1 \text{ quando } x_A \to 1 \tag{10.29}$$

onde o comportamento limite de $\gamma_{m,i}$ segue de (10.27) e (10.10). O motivo para as definições

em (10.27) é produzir uma expressão para μ_i em termos de m_i que tenha a mesma forma que a expressão para μ_i em termos de x_i. Observe a semelhança entre (10.28) e (10.24). Chamamos $\gamma_{m,i}$ de **coeficiente de atividade na escala de molalidade** do soluto i, e $\mu^\circ_{m,i}$ de potencial químico de i no estado-padrão na escala de molalidade. Como $\mu^\circ_{II,i}$ em (10.27) é uma função apenas de T e P, $\mu^\circ_{m,i}$ é uma função apenas de T e P.

Figura 10.5

Potencial químico μ_i de uma solução de não eletrólitos representado graficamente em função de ln (m_i/m°). A curva tracejada extrapola o comportamento da solução diluída ideal para molalidades mais altas. O estado-padrão do soluto corresponde ao ponto sobre a curva tracejada, onde $m_i = m^\circ = 1$ mol/kg e ln $(m_i/m^\circ) = 0$.

Qual é o estado-padrão na escala de molalidade? Fazendo μ_i em (10.28) igual a $\mu^\circ_{m,i}$, vemos que esse estado-padrão tem $\gamma_{m,i}m_i/m^\circ = 1$. Vamos tomar a molalidade no estado-padrão como $m_i = m^\circ = 1$ mol/kg (conforme está implícito na notação m° para 1 mol/kg), e temos, então, que $\gamma_{m,i} = 1$ no estado-padrão. O estado-padrão do soluto na escala de molalidade é, dessa forma, um estado hipotético (nos valores de T e P da solução) com $m_i = 1$ mol/kg e $\gamma_{m,i} = 1$. Esse estado envolve uma extrapolação do comportamento da solução diluída ideal (onde $\gamma_{m,i} = 1$) para uma molalidade de 1 mol/kg (veja a Fig. 10.5).

Muito embora (10.28) seja usada para cada soluto, a escala de fração molar é usada para o solvente:

$$\mu_A = \mu^\circ_A + RT \ln \gamma_A x_A, \qquad \mu^\circ_A = \mu^*_A(T, P), \quad \gamma_A \to 1 \text{ quando } x_A \to 1 \quad (10.30)$$

Os potenciais químicos dos solutos às vezes são expressos em termos de concentrações molares c_i ao invés de molalidades, como segue

$$\mu_i = \mu^\circ_{c,i} + RT \ln (\gamma_{c,i} c_i/c^\circ) \qquad \text{para } i \neq \text{A} \qquad (10.31)$$

$$\gamma_{c,i} \to 1 \text{ quando } x_A \to 1 \qquad c^\circ \equiv 1 \text{ mol/dm}^3$$

que têm as mesmas formas de (10.28) e (10.29). As relações entre $\mu^\circ_{c,i}$ e $\mu^\circ_{II,i}$ e entre $\gamma_{c,i}$ e $\gamma_{II,i}$ são trabalhadas no Problema 10.23. Como sempre, a escala de fração molar é usada para o solvente.

As Eqs. (10.4), (10.28) e (10.31) dão as atividades nas escalas de molalidade e concentração molar

$$a_{m,i} = \gamma_{m,i} m_i/m^\circ, \qquad a_{c,i} = \gamma_{c,i} c_i/c^\circ \qquad \mathbf{(10.32)^*}$$

que podem ser comparadas com $a_i = \gamma_i x_i$ [Eq. (10.5)].

Alguns valores de γ_{II}, γ_m e γ_c para a sacarose em água a 25°C são representados graficamente na Fig. 10.6.

Figura 10.6

γ_c, γ_{II} e γ_m do soluto sacarose em água a 25°C e 1 atm graficamente representado em função da composição da solução.

Para o soluto i, tem-se a escolha de exprimir μ_i usando a escala de fração molar (Convenção II), a escala de molalidade ou a escala de concentração molar. Nenhuma dessas escalas é mais fundamental que as outras (veja *Franks*, vol. 4, p. 4, 7-8), e qual escala é utilizada é simplesmente uma questão de conveniência. Em soluções diluídas, γ_{II}, γ_m e γ_c são quase iguais um ao outro, e cada um mede o desvio do comportamento de solução diluída ideal (sem interações soluto-soluto). Em soluções concentradas, esses coeficientes de atividade diferem um do outro, e não significa nada dizer que um deles é a melhor das medidas de tais desvios.

Os coeficientes $\gamma_{II,i}$ (muitas vezes denotado por $\gamma_{x,i}$), $\gamma_{m,i}$ e $\gamma_{c,i}$ de atividade do soluto são às vezes chamados de *coeficientes de atividade da lei de Henry*, pois medem desvios da lei de Henry. O coeficiente $\gamma_{I,i}$ de atividade é chamado *de coeficiente de atividade da lei de Raoult*.

A Tabela 11.1 na Seção 11.8 é um resumo dos estados-padrão utilizados para soluções e substâncias puras.

10.5 SOLUÇÕES DE ELETRÓLITOS

Soluções de Eletrólitos

Um **eletrólito** é uma substância que produz íons em solução, conforme evidenciado pela solução ao apresentar condutividade elétrica. Um *polieletrólito* é um eletrólito que é um polímero. A ionização dos grupos ácidos no DNA e grupos ácidos e básicos em proteínas torna essas moléculas polieletrólitos (veja a Seção 15.6). Para um dado solvente, um eletrólito é classificado como **fraco** ou **forte**, dependendo de sua solução ser um mau ou bom condutor de eletricidade em concentrações moderadas. Para a água como solvente, alguns eletrólitos fracos são NH_3, CO_2 e CH_3COOH, e alguns eletrólitos fortes são NaCl, HCl e $MgSO_4$.

Uma classificação alternativa baseada na estrutura considera os eletrólitos como intrínsecos e potenciais. Um *eletrólito intrínseco* consiste em íons no estado puro. Em sua maioria, os sais são eletrólitos intrínsecos. Um cristal de NaCl, $CuSO_4$ ou MgS consiste em íons positivos e negativos. Quando um cristal iônico se dissolve em um solvente, os íons se libertam do cristal e entram na solução como íons solvatados. O termo **solvatado** indica que cada íon na solução está cercado por uma camada de algumas moléculas de solvente ligadas ao íon por forças eletrostáticas e se deslocando pela solução junto com o íon. Quando o solvente é a água, a solvatação é chamada de **hidratação** (Fig. 10.7).

Figura 10.7

Hidratação de íons em solução.

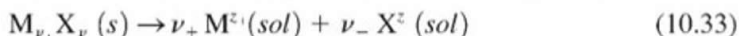
Alguns sais de certos metais de transição e de Al, Sn e Pb têm ligações principalmente covalentes e não são eletrólitos intrínsecos. Como exemplo temos o $HgCl_2$, em que as distâncias interatômicas no cristal indicam a presença de moléculas de $HgCl_2$ (em vez de íons Hg^{2+} e Cl^-) e é principalmente molecular em solução aquosa, conforme evidencia a sua baixa condutividade elétrica. Ao contrário, $HgSO_4$, $Hg(NO_3)_2$ e HgF_2 são iônicos.

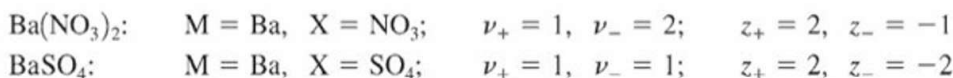
Um eletrólito *potencial* consiste em moléculas sem carga no estado puro, mas, quando dissolvido em um solvente, reage com o solvente até certo ponto produzindo íons. Portanto, o ácido acético reage com a água de acordo com $HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$, produzindo íons hidrônio e acetato. O cloreto de hidrogênio reage com a água de acordo com $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$. Para o eletrólito forte HCl, o equilíbrio fica mais à direita. Para o eletrólito fraco ácido acético, o equilíbrio fica mais à esquerda, exceto em soluções muito diluídas.

No estado líquido puro, um eletrólito intrínseco é um condutor de eletricidade. Ao contrário, um eletrólito potencial é um mau condutor no estado líquido puro.

Devido às intensas forças de longo alcance entre os íons em solução, o emprego dos coeficientes de atividade ao se lidar com soluções de eletrólitos é essencial, mesmo para soluções muito diluídas. Íons positivos e negativos ocorrem juntos em soluções, e não podemos facilmente fazer observações sobre íons positivos sozinhos para determinar sua atividade. Assim, um desenvolvimento especial de coeficientes de atividade dos eletrólitos se faz necessário. *Nossa meta é obter uma expressão do potencial químico de um eletrólito em solução em termos de grandezas experimentalmente mensuráveis*.

Por simplicidade, consideramos uma solução composta de um solvente não eletrolítico A, por exemplo, H_2O ou CH_3OH, e um único eletrólito que produz dois tipos de íons em solução, por exemplo, $NaSO_4$, $MgCl_2$ ou HNO_3, mas não $KAl(SO_4)_2$. Imagine que o eletrólito *i* tem a fórmula $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$, onde ν_+ e ν_- são inteiros, e que *i* produz os íons M^{z_+} e X^{z_-} em solução:

$$M_{\nu_+}X_{\nu_-}(s) \rightarrow \nu_+ M^{z_+}(sol) + \nu_- X^{z_-}(sol) \tag{10.33}$$

onde *sol* indica espécie em solução. Por exemplo, para o $Ba(NO_3)_2$, a Eq. (10.33) é $Ba(NO_3)_2(s) \rightarrow Ba^{2+}(sol) + 2NO_3^-(sol)$. Para $Ba(NO_3)_2$ e $BaSO_4$, temos

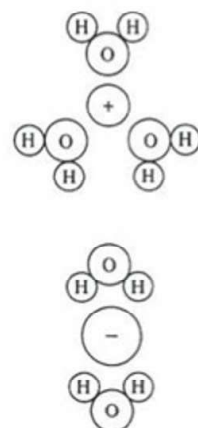
$Ba(NO_3)_2$:	M = Ba, X = NO_3;	$\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$;	$z_+ = 2$, $z_- = -1$
$BaSO_4$:	M = Ba, X = SO_4;	$\nu_+ = 1$, $\nu_- = 1$;	$z_+ = 2$, $z_- = -2$

Quando $z_+ = 1$ e $|z_-| = 1$, temos um eletrólito 1:1. O $Ba(NO_3)_2$ é um eletrólito 2:1, o Na_2SO_4 é um eletrólito 1:2, o $MgSO_4$ é um eletrólito 2:2.

Não se intimide pela notação. Na discussão a seguir, os *z* são cargas, os ν (ni) são números de íons na fórmula química, os μ (mi) são potenciais químicos e os γ (gama) são os coeficientes de atividade.

Potenciais Químicos em Soluções de Eletrólitos

Vamos restringir o tratamento na presente seção aos eletrólitos fortes. Consideremos uma solução preparada pela dissolução de n_i mols do eletrólito *i* com a fórmula $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ em n_A mols do solvente A. As espécies presentes na solução são moléculas de A, íons M^{z_+} e íons X^{z_-}. Imagine que n_A, n_+ e n_- e μ_A, μ_+ e μ_- são os números de mols e os potenciais químicos de A, M^{z_+} e X^{z_-}, respectivamente.

O potencial químico μ_+ é, por definição [Eq. (4.72)],

$$\mu_+ \equiv (\partial G/\partial n_+)_{T,P,n_{j\neq +}} \tag{10.34}$$

onde G é a energia de Gibbs da solução. Em (10.34), temos que variar n_+, enquanto mantemos fixas as quantidades de todas as outras espécies, inclusive n_-. No entanto, a exigência de neutralidade elétrica da solução impede que se varie n_+ enquanto n_- é mantido fixo. Não podemos facilmente variar $n(Na^+)$ em uma solução de NaCl enquanto mantemos $n(Cl^-)$ fixo. A mesma situação vale para μ_-. Então, não existe qualquer maneira simples para determinar μ_+ e μ_- experimentalmente. (No entanto, os potenciais químicos de íons simples em solução podem ser estimados teoricamente utilizando-se a mecânica estatística; veja a Seção 10.7.)

Como μ_+ e μ_- não são mensuráveis, definimos μ_i, o **potencial químico do eletrólito como um todo** (em solução), por

$$\mu_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_A} \qquad (10.35)$$

onde G é G da solução. O número de mols n_i do eletrólito dissolvido pode ser facilmente variado mantendo n_A constante, de forma que μ_i pode ser medido experimentalmente (em relação ao seu valor em algum estado-padrão escolhido). Definições semelhantes a (10.35) mantêm-se válidas para outras propriedades molares parciais do eletrólito como um todo. Por exemplo, $\bar{V}_i \equiv (\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_A}$, onde V é o volume da solução. O $\bar{V}_i$ para o $MgSO_4$ em água foi mencionado na Seção 9.2.

Para relacionar μ_+ e μ_- com μ_i, usamos a equação de Gibbs para dG (4.73), que, para a solução de eletrólitos, é

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu_A\,dn_A + \mu_+\,dn_+ + \mu_-\,dn_- \qquad (10.36)$$

Os números de mols de cátions e ânions de $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ são dados pela Eq. (10.33) como $n_+ = \nu_+ n_i$ e $n_- = \nu_- n_i$. Portanto,

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu_A\,dn_A + (\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-)\,dn_i \qquad (10.37)$$

Fixando $dT = 0$, $dP = 0$ e $dn_A = 0$ em (10.37) e aplicando $\mu_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_A}$ [Eq. (10.35)], obtemos

$$\mu_i = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- \qquad \textbf{(10.38)}^*$$

que relaciona o potencial químico do eletrólito como um todo aos potenciais químicos do cátion e ânion, μ_+ e μ_-. Por exemplo, o potencial químico do $CaCl_2$ em solução aquosa é $\mu(CaCl_2, aq) = \mu(Ca^{2+}, aq) + 2\mu(Cl^-, aq)$.

Vamos agora considerar as expressões explícitas para μ_A e μ_i. O potencial químico μ_A do solvente pode ser expresso na escala de fração molar [Eq. (10.30)]:

$$\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln \gamma_{x,A}x_A, \qquad (\gamma_{x,A})^\infty = 1 \qquad (10.39)$$

onde $\gamma_{x,A}$ é o coeficiente de atividade na escala de fração molar e o sobrescrito ∞ denota diluição infinita.

Os potenciais químicos μ_i, μ_+ e μ_- geralmente são expressos na escala de molalidade. Sejam m_+ e m_- as molalidades dos íons M^{z_+} e X^{z_-}, e sejam γ_+ e γ_- os coeficientes de atividade na escala de molalidade desses íons. O subscrito m é omitido dos γ, já que, *na presente seção, vamos usar somente a escala de molalidade para espécies de soluto*. As Eqs. (10.28) e (10.29) dão como os potenciais químicos dos íons:

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln (\gamma_+ m_+/m^\circ), \qquad \mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln (\gamma_- m_-/m^\circ) \qquad (10.40)$$

$$m^\circ \equiv 1 \text{ mol/kg}, \qquad \gamma_+^\infty = \gamma_-^\infty = 1 \qquad (10.41)$$

onde μ_+° e μ_-° são os potenciais químicos no estado-padrão na escala de molalidade dos íons.

A substituição de (10.40) para μ_+ e μ_- em (10.38) dá μ_i como

$$\mu_i = \nu_+\mu_+^\circ + \nu_-\mu_-^\circ + \nu_+ RT \ln (\gamma_+ m_+/m^\circ) + \nu_- RT \ln (\gamma_- m_-/m^\circ)$$

$$\mu_i = \nu_+\mu_+^\circ + \nu_-\mu_-^\circ + RT \ln [(\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-} (m_+/m^\circ)^{\nu_+}(m_-/m^\circ)^{\nu_-}] \qquad (10.42)$$

Como μ_+ e μ_- não podem ser determinados experimentalmente, os coeficientes γ_+ e γ_- de um íon isolado em (10.40) não podem ser medidos. A combinação $(\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$ que ocorre

no potencial químico experimentalmente mensurável μ_i em (10.42) é possível de ser medida experimentalmente. Portanto, para obter um coeficiente de atividade mensurável, definimos o coeficiente $\gamma_\pm$ de **atividade iônica média na escala de molalidade** do eletrólito $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ como

$$(\gamma_\pm)^{\nu_++\nu_-} \equiv (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-} \quad \textbf{(10.43)*}$$

Por exemplo, para o $BaCl_2$, $(\gamma_\pm)^3 = (\gamma_+)(\gamma_-)^2$ e $\gamma_\pm = (\gamma_+)^{1/3}(\gamma_-)^{2/3}$. A definição (10.43) aplica-se também a soluções de diversos eletrólitos. Para uma solução de NaCl e KCl, existe um $\gamma_\pm$ para os íons K^+ e Cl^- e um $\gamma_\pm$ diferente para os Na^+ e Cl^-.

Para simplificar a equação para μ_i [Eq. (10.42)], definimos $\mu_i^\circ(T, P)$ (o potencial químico no estado-padrão do eletrólito) e ν (o número total de íons na fórmula do eletrólito) como

$$\mu_i^\circ \equiv \nu_+\mu_+^\circ + \nu_-\mu_-^\circ \quad (10.44)$$

$$\nu \equiv \nu_+ + \nu_- \quad \textbf{(10.45)*}$$

Com as definições (10.43) a (10.45) de $\gamma_\pm$, μ_i° e ν, a Eq. (10.42) para o potencial químico μ_i do eletrólito fica

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln\left[(\gamma_\pm)^\nu(m_+/m^\circ)^{\nu_+}(m_-/m^\circ)^{\nu_-}\right] \quad (10.46)$$

$$\gamma_\pm^\infty = 1 \quad (10.47)$$

onde o comportamento em diluição infinita de $\gamma_\pm$ segue de (10.43) e (10.41).

Qual é a relação entre as molalidades iônicas m_+ e m_- em (10.46) e a molalidade do eletrólito? A **molalidade estequiométrica** m_i do eletrólito i é definida como

$$m_i \equiv n_i/w_A \quad (10.48)$$

onde a solução é preparada dissolvendo-se n_i mols do eletrólito em uma massa w_A de solvente. Para exprimir μ_i em (10.46) como uma função de m_i, vamos relacionar m_+ e m_- a m_i. A fórmula do eletrólito forte $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ contém ν_+ cátions e ν_- ânions, então as molalidades iônicas são $m_+ = \nu_+m_i$ e $m_- = \nu_-m_i$, onde m_i é a molalidade estequiométrica do eletrólito (10.48). O fator de molalidade em (10.46), então, é

$$(m_+)^{\nu_+}(m_-)^{\nu_-} = (\nu_+m_i)^{\nu_+}(\nu_-m_i)^{\nu_-} = (\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-}m_i^\nu \quad (10.49)$$

onde $\nu \equiv \nu_+ + \nu_-$ [Eq. (10.45). Definimos $\nu_\pm$ [análogo a $\gamma_\pm$ em (10.43)] como

$$(\nu_\pm)^\nu \equiv (\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-} \quad (10.50)$$

Por exemplo, para o $Mg_3(PO_4)_2$, $\nu_\pm = (3^3 \times 2^2)^{1/5} = 108^{1/5} = 2{,}551$. Se $\nu_+ = \nu_-$, então $\nu_\pm = \nu_+ = \nu_-$ (Problema 10.28). Com a definição (10.50), a Eq. (10.49) fica $(m_+)^{\nu_+}(m_-)^{\nu_-} = (\nu_\pm m_i)^\nu$. A grandeza entre parênteses em (10.46) e a expressão (10.46) para μ_i ficam

$$\left[(\gamma_\pm)^\nu(m_+/m^\circ)^{\nu_+}(m_-/m^\circ)^{\nu_-}\right] = (\nu_\pm\gamma_\pm m_i/m^\circ)^\nu$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \nu RT\ln(\nu_\pm\gamma_\pm m_i/m^\circ) \qquad \text{eletrólito forte} \quad (10.51)$$

onde foi usado que $\ln x^y = y\ln x$. A Eq. (10.51) expressa o potencial químico μ_i do eletrólito em termos de sua molalidade estequiométrica m_i.

Fixando μ_i em (10.51) igual a μ_i°, vemos que o estado-padrão do eletrólito i como um todo tem $\nu_\pm\gamma_\pm m_i/m^\circ = 1$. O **estado-padrão** de i como um todo é considerado como o estado hipotético em que $\gamma_\pm = 1$ e $\nu_\pm m_i/m^\circ = 1$. Esse estado-padrão tem $m_i = (1/\nu_\pm)$ mol/kg.

A atividade a_i do eletrólito i como um todo é definida de forma que $\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln a_i$ [Eq. (10.4)] se mantém válida. Portanto, (10.51) dá, para um eletrólito,

$$a_i = (\nu_\pm\gamma_\pm m_i/m^\circ)^\nu \quad (10.52)$$

A Eq. (10.51) é a expressão desejada para o potencial químico do eletrólito em termos de grandezas experimentalmente mensuráveis. A expressão (10.51) para μ_i de um eletrólito difere da expressão $\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln(\gamma_i m_i/m^\circ)$ [Eq. 10.28)] para um não eletrólito devido à presença de ν, $\nu_\pm$ e à expressão para $\gamma_\pm$. Mesmo no limite de diluição infinita, onde $\gamma_\pm = 1$, as expressões de μ_i para um eletrólito e um não eletrólito diferem.

Energia de Gibbs de uma Solução de Eletrólitos

As Eqs. (10.37) e (10.38) dão

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu_A\,dn_A + \mu_i\,dn_i \tag{10.53}$$

que tem a mesma forma de (4.73). Assim, o mesmo raciocínio que deu (9.23) e (10.18) dá, para uma solução de eletrólitos,

$$G = n_A\mu_A + n_i\mu_i \tag{10.54}$$

$$n_A\,d\mu_A + n_i\,d\mu_i = 0 \qquad T, P \text{ constantes} \tag{10.55}$$

A Eq. (10.55) é a equação de Gibbs-Duhem para uma solução de eletrólitos.

Resumo

Para uma solução de n_i mols do eletrólito forte $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ no solvente A, definimos o potencial químico μ_i do eletrólito como um todo através de $\mu_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_A}$ e vimos que $\mu_i = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-$, onde μ_+ e μ_- são os potenciais químicos do cátion e ânion. Vimos que o potencial químico do eletrólito em solução é $\mu_i = \mu_i^\circ + \nu RT \ln (\nu_\pm\gamma_\pm m_i/m^\circ)$, onde $\nu \equiv \nu_+ + \nu_-$, $\nu_\pm$ é definido por $(\nu_\pm)^\nu \equiv (\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-}$ e o coeficiente $\gamma_\pm$ de atividade iônica molal média é definido por $(\gamma_\pm)^\nu \equiv (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$.

10.6 DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE DE ELETRÓLITOS

A equação de Gibbs-Duhem foi empregada na Seção 10.3 para determinar o coeficiente de atividade de um soluto não eletrólito não volátil a partir de valores conhecidos do coeficiente de atividade do solvente; veja a Eq. (10.23). Um procedimento semelhante aplica-se a uma solução de um eletrólito não volátil. Restringimos a discussão a uma solução de um único eletrólito não volátil forte i com a fórmula $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$.

O potencial químico do solvente pode ser escrito como $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$, onde é usada a escala de fração molar [Eq. (10.39)]. A expressão para μ_A é a mesma de (10.4) e (10.7). Portanto, a equação de pressão de vapor (10.13), que segue de (10.4) e (10.7), se mantém válida para o solvente em uma solução de eletrólitos:

$$P_A = a_A P_A^* \qquad \text{vapor ideal, } P \text{ não muito alta} \tag{10.56}$$

Uma vez que se supôs o soluto eletrolítico como não volátil, P_A é igual à pressão de vapor da solução, e (10.56) permite que se determine a atividade do solvente e o coeficiente de atividade, que se quer determinar, a partir de medições da pressão de vapor. A substituição das diferenciais $d\mu_A$ [determinada a partir de (10.39)] e $d\mu_i$ [determinada a partir de (10.51)], a T e P constantes, na equação de Gibbs-Duhem (10.55) seguida pela integração, permite, então, determinar o coeficiente $\gamma_\pm$ em (10.51) como uma função da composição a partir do coeficiente de atividade do solvente conhecido como uma função da composição. Os coeficientes de atividade dos eletrólitos também podem ser determinados a partir de dados de pilha galvânica; Seção 13.9.

Alguns valores experimentais de $\gamma_\pm$ para soluções aquosas de eletrólitos a 25°C e 1 atm ($m^\circ \equiv 1$ mol/kg) são dados na Tabela 10.2 e representados graficamente na Fig. 10.8. Mesmo em $m_i = 0{,}001$ mol/kg, os coeficientes de atividade do eletrólito na Tabela 10.2 desviam-se substancialmente de 1 por causa das forças interiônicas de longo alcance. Comparando, para o não eletrólito $CH_3(CH_2)_2OH$ em água a 25°C e 1 atm, $\gamma_{m,i} = 0{,}9999$ a $m_i = 0{,}001$ mol/kg, $\gamma_{m,i} = 0{,}9988$ a $m_i = 0{,}01$ mol/kg, e $\gamma_{m,i} = 0{,}988$ a $m_i = 0{,}1$ mol/kg. Em soluções de eletrólitos concentradas, tanto os valores muito grandes quanto os muito pequenos de $\gamma_\pm$ podem ocorrer. Por exemplo, em solução aquosa a 25°C e 1 atm, $\gamma_\pm[UO_2(ClO_4)_2] = 1510$ a $m_i = 5{,}5$ mol/kg e $\gamma_\pm(CdI_2) = 0{,}017$ a $m_i = 2{,}5$ mol/kg.

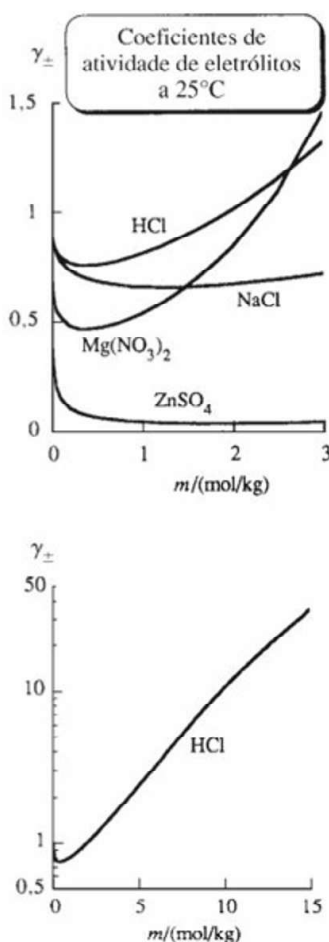



Figura 10.8

Coeficientes de atividade de alguns eletrólitos em solução aquosa a 25°C e 1 atm.

O Coeficiente Osmótico Prático. Ainda que o potencial químico μ_A possa ser expresso usando a escala de fração molar [Eq. (10.39)], é costume trabalhar com soluções de eletrólitos para exprimir μ_A em termos do *coeficiente osmótico prático* ϕ (fi) (*do solvente*). A razão para se usar ϕ em vez do coeficiente de atividade do solvente é que, em soluções diluídas de eletrólitos, o coeficiente de

TABELA 10.2

Coeficientes de Atividade $\gamma_\pm$ de Eletrólitos em Água a 25°C e 1 atm

$m_i/m°$	LiBr	HCl	$CaCl_2$	$Mg(NO_3)_2$	Na_2SO_4	$CuSO_4$
0,001	0,965	0,965	0,888	0,882	0,886	0,74
0,01	0,905	0,905	0,729	0,712	0,712	0,44
0,1	0,797	0,797	0,517	0,523	0,446	0,154
0,5	0,754	0,759	0,444	0,470	0,268	0,062
1	0,803	0,810	0,496	0,537	0,204	0,043
5	2,70	2,38	5,91		0,148	
10	20,0	10,4	43,1			
20	486,0					

atividade do solvente pode estar muito próximo de 1, mesmo que o coeficiente de atividade do soluto desvie substancialmente de 1 e a solução esteja muito longe da diluída ideal. É inconveniente trabalhar com coeficientes de atividade com valores como 1,0001. Para detalhes, veja os Problemas 10.31 a 10.34.

10.7 A TEORIA DE DEBYE-HÜCKEL DE SOLUÇÕES DE ELETRÓLITOS

Em 1923, Debye e Hückel usaram um modelo altamente simplificado de uma solução de eletrólitos e a mecânica estatística para obter expressões teóricas para os coeficientes γ_+ e γ_-. Em seu modelo, os íons são considerados como esferas rígidas de carga uniforme com diâmetro a. A diferença de tamanho entre os íons positivos e negativos é ignorada, e a é interpretado como o diâmetro iônico médio. O solvente A é tratado como um meio sem estrutura com constante dielétrica $\varepsilon_{r,A}$ (épsilon r, A). [Se **F** é a força entre duas cargas no vácuo e $\mathbf{F}_A$ é a força resultante entre as mesmas cargas imersas no meio dielétrico A, então $\mathbf{F}_A/\mathbf{F} = 1/\varepsilon_{r,A}$; veja (13.89).]

O tratamento de Debye-Hückel supõe que a solução é muito diluída. Essa restrição permite que se façam diversas aproximações matemáticas e físicas simplificadoras. A uma alta diluição, o principal desvio do comportamento de solução diluída ideal vem das atrações e repulsões da lei de Coulomb de longo alcance entre os íons. Debye e Hückel supuseram que todo o desvio do comportamento de solução diluída ideal seja devido a forças coulombianas interiônicas.

Um íon em solução fica cercado por uma atmosfera de moléculas do solvente e outros íons. Na média, cada íon positivo terá mais íons negativos do que íons positivos em sua vizinhança imediata. Debye e Hückel fizeram uso da lei de distribuição de Boltzmann de mecânica estatística (Seção 21.5) para determinar a distribuição média de cargas na vizinhança de um íon.

Então, calcularam os coeficientes de atividade como segue. Considere que a solução do eletrólito seja mantida a T e P constantes. Imagine que tenhamos a habilidade mágica de variar as cargas sobre os íons na solução. Primeiramente, reduzimos a zero as cargas sobre todos os íons; as interações coulombianas entre os íons desaparecem, e a solução torna-se uma solução diluída ideal. Agora, aumentamos reversivelmente todas as cargas iônicas do zero até seus valores na solução real do eletrólito. Seja w_{el} o trabalho elétrico realizado sobre o sistema nesse processo de carga a T e P constantes. A Eq. (4.24) mostra que, para um processo reversível a T e P constantes, $\Delta G = w_{\text{não } P-V}$; nesse caso, $w_{\text{não } P-V} = w_{el}$. Debye e Hückel calcularam w_{el} a partir da energia potencial eletrostática de interação entre cada íon e da distribuição média de cargas em sua vizinhança durante o processo de carregamento. Como o processo de carregamento se inicia com uma solução diluída ideal e termina com a solução real do eletrólito, ΔG é $G - G^{\text{dil-id}}$, onde G é a energia de Gibbs real da solução e $G^{\text{dil-id}}$ é a energia de Gibbs que a solução teria se fosse diluída ideal. Portanto, $G - G^{\text{dil-id}} = w_{el}$.

$G^{\text{dil-id}}$ é conhecido a partir de $G^{\text{dil-id}} = \Sigma_j n_j \mu_j^{\text{dil-id}}$, e $G - G^{\text{dil-id}}$ é conhecido a partir do cálculo de w_{el}. Portanto, o G da solução é conhecido. Tomando $\partial G/\partial n_+$ e $\partial G/\partial n_-$, obtém-se os po-

tenciais químicos iônicos μ_+ e μ_-, então os coeficientes de atividade γ_+ e γ_- em (10.40) são conhecidos. (Para uma dedução completa, veja *Bockris e Reddy*, seção 3.3.)

O resultado final de Debye e Hückel é

$$\ln \gamma_+ = -\frac{z_+^2 A I_m^{1/2}}{1 + Ba I_m^{1/2}}, \qquad \ln \gamma_- = -\frac{z_-^2 A I_m^{1/2}}{1 + Ba I_m^{1/2}} \tag{10.57}$$

onde A, B e I_m são definidos como

$$A \equiv (2\pi N_A \rho_A)^{1/2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{r,A}kT}\right)^{3/2}, \qquad B \equiv e\left(\frac{2N_A\rho_A}{\varepsilon_0\varepsilon_{r,A}kT}\right)^{1/2} \tag{10.58}$$

$$I_m \equiv \frac{1}{2}\sum_j z_j^2 m_j \tag{10.59*}$$

Nessas equações (que estão em unidades do SI), a é o diâmetro iônico médio, γ_+ e γ_- são os coeficientes de atividade na escala de molalidade para os íons M^{z_+} e X^{z_-}, respectivamente, N_A é a constante de Avogadro, k é a constante de Boltzmann [Eq. (3.57)], e é a carga do próton, ε_0 é a permissividade do vácuo (ε_0 ocorre como uma constante de proporcionalidade na lei de Coulomb; veja a Seção 13.1), ρ_A é a massa específica do solvente, $\varepsilon_{r,A}$ é a constante dielétrica do solvente e T é a temperatura absoluta. I_m é chamado de **força iônica (na escala de molalidade)**; o somatório em (10.59) se estende sobre todos os íons em solução, sendo m_j a molalidade do íon j com carga z_j.

Muito embora a teoria de Debye-Hückel dê o γ de cada íon, não podemos medir γ_+ ou γ_- individualmente. Daí, expressamos o resultado de Debye-Hückel em termos do coeficiente de atividade iônica média, $\gamma_\pm$. Tomando o log de $(\gamma_\pm)^{\nu_+ + \nu_-} \equiv (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$ [Eq. (10.43)], obtemos

$$\ln \gamma_\pm = \frac{\nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_-}{\nu_+ + \nu_-} \tag{10.60}$$

Uma vez que o eletrólito $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ é eletricamente neutro, temos

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0 \tag{10.61}$$

A multiplicação de (10.61) por z_+ resulta em $\nu_+ z_+^2 = -\nu_- z_+ z_-$; a multiplicação de (10.61) por z_- resulta em $\nu_- z_-^2 = -\nu_+ z_+ z_-$. A soma dessas duas equações dá

$$\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 = -z_+ z_-(\nu_+ + \nu_-) = z_+|z_-|(\nu_+ + \nu_-) \tag{10.62}$$

pois z_- é negativo. A substituição das equações de Debye-Hückel (10.57) em (10.60) seguida do uso de (10.62) dá

$$\ln \gamma_\pm = -z_+|z_-|\frac{A I_m^{1/2}}{1 + Ba I_m^{1/2}} \tag{10.63}$$

Usando valores do SI para N_A, k, e e ε_0, e $\varepsilon_r = 78{,}38$, $\rho = 997{,}05$ kg/m³ para a H_2O a 25ºC e 1 atm, temos, para (10.58)

$$A = 1{,}1744\ (\text{kg/mol})^{1/2}, \qquad B = 3{,}285 \times 10^9\ (\text{kg/mol})^{1/2}\ \text{m}^{-1}$$

Substituindo os valores numéricos para B e A em (10.63) e dividindo A por 2,3026 para converter para logaritmos na base 10, obtemos

$$\log_{10} \gamma_\pm = -0{,}510 z_+ |z_-| \frac{(I_m/m^\circ)^{1/2}}{1 + 0{,}328(a/\text{Å})(I_m/m^\circ)^{1/2}} \quad \text{solução aquosa diluída, 25°C} \tag{10.64}$$

onde 1 Å $\equiv 10^{-10}$ m e $m^\circ \equiv 1$ mol/kg. I_m em (10.59) tem unidades de mol/kg, e o diâmetro iônico a tem unidades de comprimento, então o log de $\gamma_\pm$ é adimensional, conforme deve ser.

Para soluções muito diluídas, I_m é muito pequeno, e o segundo termo do denominador em (10.64) pode ser ignorado em comparação com 1. Portanto,

$$\ln \gamma_\pm = -z_+|z_-|AI_m^{1/2} \quad \text{solução muito diluída} \tag{10.65}$$

$$\log_{10} \gamma_\pm = -0{,}510z_+|z_-|(I_m/m^\circ)^{1/2} \quad \text{solução aquosa muito diluída, 25°C} \tag{10.66}$$

A Eq. (10.65) é chamada de **lei limite de Debye-Hückel**, pois só é válida no limite de diluição infinita. (Na realidade, em sua maioria as leis da ciência são leis limites.)

A lei teoria de Debye-Hückel funciona bem? Dados experimentais mostram que a Eq. (10.66) realmente dá o comportamento limite correto para soluções de eletrólitos à medida que $I_m \to 0$ (Fig. 10.9). Observa-se que a Eq. (10.66) é exata quando $I_m \leq 0{,}01$ mol/kg. Para um eletrólito 2:2 isso corresponde a uma molalidade de $0{,}01/4 \approx 0{,}002$. (Às vezes se diz indelicadamente que a teoria de Debye-Hückel se aplica à água destilada ligeiramente contaminada.) A equação mais completa (10.64) é razoavelmente exata para soluções aquosas com $I_m \leq 0{,}1$ mol/kg se escolhermos o diâmetro iônico a para dar um bom ajuste aos dados. Os valores de a assim determinados tipicamente variam de 3 a 9 Å para sais inorgânicos comuns, que são valores razoáveis para íons hidratados. A uma dada força iônica, a teoria funciona melhor à medida que $z_+|z_-|$ diminui; por exemplo, em $I_m = 0{,}1$ mol/kg, a teoria de Debye-Hückel é mais confiável para eletrólitos 1:1 do que para eletrólitos 2:2. Parte da razão para isso está na associação iônica (Seção 10.8).

Figura 10.9

Representação gráfica do $\log_{10}$ de γ em função da raiz quadrada da força iônica para alguns eletrólitos aquosos a 25°C e 1 atm. As curvas pontilhadas mostram as previsões da lei limite de Debye-Hückel (10.65).

Para eliminar o diâmetro iônico a, determinado empiricamente, de (10.64), observamos que, para $a \approx 3$ Å, temos $0{,}328(a/\text{Å}) \approx 1$. Assim, frequentemente se simplifica (10.64) em

$$\log_{10} \gamma_\pm = -0{,}510z_+|z_-| \frac{(I_m/m^\circ)^{1/2}}{1 + (I_m/m^\circ)^{1/2}} \quad \text{solução aquosa diluída, 25°C} \tag{10.67}$$

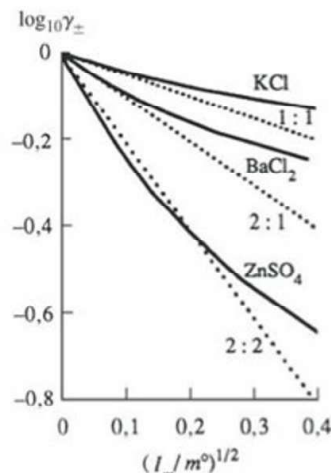
As propriedades de soluções muito diluídas de eletrólitos frequentemente não conseguem ser medidas com a exatidão necessária. Então, ainda que a faixa de validade da teoria de Debye-Hückel seja limitada para soluções bastante diluídas, a teoria é de grande importância prática, pois permite que propriedades medidas de soluções de eletrólitos sejam confiavelmente extrapoladas para a região de concentrações muito baixas.

Sabendo os coeficientes de atividade γ_+, γ_- e $\gamma_\pm$ de uma solução diluída a partir da equação de Debye-Hückel, sabemos também os potenciais químicos μ_+, μ_- e μ_i [Eqs. (10.40) e (10.51)]. A partir desses potenciais químicos, podemos obter leis limites para todas as outras propriedades iônicas e termodinâmicas de eletrólitos, por exemplo, $\bar{V}_i$, $\bar{H}_i$ e $\bar{S}_i$.

A Fig. 10.8 mostra que, à medida que a molalidade m_i do eletrólito aumenta a partir de zero, seu coeficiente de atividade $\gamma_\pm$ diminui do valor 1 de solução diluída ideal e, então, aumenta. O fato de $\gamma_\pm$ ser menor que 1 em soluções diluídas do eletrólito significa que o potencial químico μ_i do eletrólito é menor do que seria em uma solução diluída ideal hipotética (sem interações soluto-soluto) com a mesma composição, e isso significa uma menor contribuição dos solutos para G do que para uma solução diluída ideal [veja as Eqs. (10.51) e (10.54)]. Cada íon na solução tende a se cercar de íons de carga oposta, e as atrações eletrostáticas entre os íons de carga oposta estabilizam a solução e diminuem seu G.

O aumento do $\gamma_\pm$ do eletrólito em molalidades mais elevadas pode ser devido à hidratação dos íons. A hidratação reduz a quantidade de moléculas de água livres, reduzindo, daí, a concentração efetiva da água na solução e aumentando a molalidade efetiva do eletrólito, um aumento que se reflete no aumento de $\gamma_\pm$. Por exemplo, para o NaCl, a evidência experimental (*Bockris e Reddy*, seção 2.8) indica que o íon Na^+ carrega quatro moléculas de H_2O junto consigo à medida que se move pela solução, e o íon Cl^- carrega duas moléculas de H_2O à medida que se move. Desse modo, cada mol de NaCl em solução retém 6 mols de H_2O. Um quilograma de água contém 55,5 mols. Em uma solução aquosa de NaCl de 0,1 mol/kg, há $55{,}5 - 6(0{,}1) = 54{,}9$ mols de água livre por quilograma de solvente; então, aqui o efeito da hidratação é leve. No entanto, em uma solução aquosa de NaCl de 3 mol/kg, há apenas $55 - 18 = 37$ mols de água livre por quilograma de solvente, o que é uma redução muito substancial.

Coeficientes de Atividade de Eletrólitos em Concentrações Mais Altas

Têm sido propostos diversos métodos para calcular coeficientes de atividade de eletrólitos em concentrações maiores do que as soluções muito diluídas às quais a equação de Debye-Hückel se aplica.

Tem-se observado empiricamente que a adição de um termo linear em I_m à equação de Debye-Hückel (10.67) melhora o acordo com o experimento em soluções menos diluídas. Davies propôs a seguinte expressão que não contém quaisquer parâmetros ajustáveis (*Davies*, p. 39-43):

$$\log_{10} \gamma_\pm = -0{,}51 z_+ |z_-| \left[\frac{(I_m/m^\circ)^{1/2}}{1 + (I_m/m^\circ)^{1/2}} - 0{,}30(I_m/m^\circ) \right] \qquad \text{em } H_2O \text{ a } 25°C \tag{10.68}$$

A equação de Davies para $\log_{10} \gamma_+$ (ou $\log_{10} \gamma_-$) é obtida pela substituição de $z_+|z_-|$ em (10.68) por z_+^2 (ou z_-^2). A modificação de Davies da equação de Debye-Hückel tem normalmente um erro de $1\frac{1}{2}\%$ para $I_m/m^\circ = 0{,}1$. O termo linear em (10.68) faz com que $\gamma_\pm$ passe por um mínimo e, em seguida, aumente à medida que I_m aumenta, em acordo com o comportamento na Fig. 10.8. À medida que I_m/m° aumenta acima de 0,1, o acordo da equação de Davies com o experimento diminui; para $I_m/m^\circ = 0{,}5$, o erro é normalmente de 5 a 10%. O melhor é usar os valores experimentais de $\gamma_\pm$, principalmente para forças iônicas acima de 0,1 mol/kg, mas, na ausência de dados experimentais, a equação de Davies pode servir para estimar $\gamma_\pm$. A equação de Davies prediz que $\gamma_\pm$ terá o mesmo valor a um dado I_m para qualquer eletrólito 1:1. Na realidade, os valores de $\gamma_\pm$ para eletrólitos 1:1 são iguais somente no limite de alta diluição.

Ao empregar a equação de Debye-Hückel ou de Davies em uma solução que contém diversos eletrólitos, observe que *todos* os íons na solução contribuem para I_m em (10.59), mas que z_+ e $|z_-|$ em (10.67) e (10.68) referem-se às cargas iônicas do eletrólito particular para o qual $\gamma_\pm$ está sendo calculado.

Certas informações a respeito da equação de Davies foram suprimidas da presente seção. Para a história completa, veja a Seção 10.8.

EXEMPLO 10.3 A equação de Davies

Use a equação de Davies para estimar $\gamma_\pm$ para soluções aquosas de $CaCl_2$ a 25°C com molalidades 0,001, 0,01 e 0,1 mol/kg.

Temos $I_m \equiv \frac{1}{2}\Sigma_j z_j^2 m_j = \frac{1}{2}(z_+^2 m_+ + z_-^2 m_-) = \frac{1}{2}(4m_+ + m_-)$ [Eq. (10.59)]. Temos $m_+ = m_i$ e $m_- = 2m_i$, onde m_i é a molalidade estequiométrica do $CaCl_2$. A força iônica é $I_m = \frac{1}{2}(4m_i + 2m_i) = 3m_i$. A equação de Davies (10.68) com $z_+ = 2$, $|z_-| = 1$ e $I_m = 3m_i$ fica

$$\log_{10} \gamma_\pm = -1{,}02(3m_i/m^\circ)^{1/2}/[1 + (3m_i/m^\circ)^{1/2}] + 0{,}92 m_i/m^\circ$$

A substituição de $m_i/m^\circ = 0{,}001$, 0,01 e 0,1 dá $\gamma_\pm = 0{,}887$, 0,722 e 0,538, respectivamente. Esses valores calculados podem ser comparados com os valores experimentais 0,888, 0,729 e 0,517 listados na Seção 10.6. [Para comparação, a equação de Debye-Hückel (10.67) dá 0,885, 0,707 e 0,435.]

Exercício

Considere a equação de Davies para calcular $\gamma_\pm$ a 25°C para (*a*) 0,001 mol/kg de $AlCl_3(aq)$; (*b*) 0,001 mol/kg de $CuSO_4(aq)$. [*Respostas*: (*a*) 0,781; (*b*) 0,761.]

Nos anos 1970, Meissner e colaboradores observaram que $\gamma_\pm$ de um eletrólito forte em água a 25°C poderia ser representado com bastante exatidão até forças iônicas de 10 ou 20 mol/kg por uma equação empírica que contivesse apenas um parâmetro (simbolizado por q), cujo valor fosse específico do eletrólito (*Tester e Modell*, seção 12.6). Sendo assim, se um único valor de $\gamma_\pm$ é conhecido a uma molalidade não diluída, os coeficientes de atividades podem ser calculados em uma ampla faixa de molalidade. A equação de Meissner (também chamada de equação de Kusik-Meissner) é dada no Problema 10.40. Meissner e colaboradores também desenvolveram procedimentos para calcular valores de $\gamma_\pm$ em soluções de diversos eletrólitos e que levam em conta a dependência que $\gamma_\pm$ tem da temperatura.

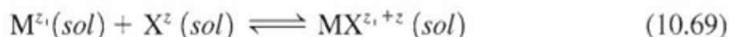
Nos anos 1970, Pitzer e colaboradores desenvolveram equações para calcular valores de $\gamma_\pm$ em soluções aquosas concentradas de eletrólitos [*Pitzer* (1995), caps. 17 e 18; *Pitzer* (1991), cap. 3]. Muito embora a abordagem de Pitzer seja baseada em uma teoria da mecânica estatística entre íons na solução, as equações dele têm uma substancial dose de empirismo, em que as formas matemáticas de alguns dos termos das equações foram escolhidas vendo quais formas dão o melhor ajuste aos dados experimentais. Além disso, as equações contêm parâmetros cujos valores não são calculados teoricamente, mas são escolhidos para ajustar dados de coeficientes de atividade e de coeficientes osmóticos para o(s) eletrólito(s) em questão.

As equações de Pitzer são amplamente utilizadas e têm sido aplicadas para estudar o equilíbrio químico e a solubilidade em sistemas tais como a água do mar, o Mar Morto, lagos, salmouras de campos petrolíferos e águas ácidas de drenagem de minas com excelentes resultados. A importância das equações de Pitzer está em tratar soluções de diversos eletrólitos, onde seu desempenho geralmente é melhor do que o modelo de Meissner (J. F. Zemaitis *et al.*, *Handbook of Aqueous Electrolytes*, Design Institute for Physical Property Data, 1986).

Para soluções de eletrólitos de múltiplos componentes com forças iônicas acima de 10 ou 15 mol/kg, as equações de Pitzer geralmente não se aplicam. Tais forças iônicas altas ocorrem em aerossóis atmosféricos, tais como aerossóis da maresia, nos quais a evaporação da água produz soluções supersaturadas de NaCl. (O fluxo do sal do mar entre os oceanos e a atmosfera é estimado em 10^{15} g por ano.) Pitzer e colaboradores desenvolveram uma versão das equações de Pitzer que é baseada em frações molares em vez de molalidades, e que se aplica a concentrações extremamente altas [veja *Pitzer* (1995), p. 308-316].

10.8 ASSOCIAÇÃO IÔNICA

Na Seção 10.5, supôs-se que um eletrólito forte em solução aquosa existe inteiramente na forma de íons. Na verdade, esse quadro é incorreto, e (exceto para eletrólitos 1:1) existe uma quantidade significativa de associações entre íons de carga oposta em solução produzindo pares de íons. Para um eletrólito intrínseco, iniciamos com íons no cristal, obtemos íons solvatados em solução à medida que o cristal se dissolve, e, em seguida, obtemos algum grau de associação entre os íons solvatados formando pares de íons em solução. O equilíbrio para a formação de pares de íons é

$$M^{z_+}(sol) + X^{z_-}(sol) \rightleftharpoons MX^{z_+ + z_-}(sol) \qquad (10.69)$$

Por exemplo, em uma solução aquosa (*aq*) de $Ca(NO_3)_2$, (10.69) significa $Ca^{2+}(aq) + NO_3^-(aq) \rightleftharpoons Ca(NO_3)^+(aq)$.

O conceito de pares de íons foi apresentado em 1926 por Bjerrum (*Bockris e Reddy*, vol. I, seção 3.8; *Davies*, cap. 15). Bjerrum propôs (de forma bastante arbitrária) que dois íons de carga oposta próximos o bastante para tornar a energia potencial de atração entre eles maior em magnitude do que $2kT$ [onde k é a constante de Boltzmann (3.57)] sejam considerados um par de íons. Ele usou um modelo semelhante ao de Debye e Hückel para encontrar uma expressão teórica para o grau de associação aos pares de íons como uma função da concentração de eletrólitos, z_+, z_-, T, ε_r e o diâmetro iônico médio a. Sua teoria indicava que, em água, a associação de pares de íons geralmente é insignificante para eletrólitos 1:1, mas pode ser bastante substancial para eletrólitos com valores de $z_+|z_-|$ superiores, mesmo em baixas concentrações. À medida que z_+ e $|z_-|$ aumentam, a magnitude da atração eletrostática interiônica aumenta e o emparelhamento de íons aumenta.

O solvente H_2O tem uma constante dielétrica elevada (por causa da polaridade da molécula da água). Em solventes com valores de ε_r menores, a magnitude da energia de atração eletrostática é maior do que em soluções aquosas. Assim, a formação de pares de íons nesses solventes é maior do que na água. Mesmo para eletrólitos 1:1, a formação de pares de íons é importante em solventes com constantes dielétricas baixas.

A associação iônica reduz o número de íons em solução e, desse modo, reduz a condutividade elétrica da solução. Por exemplo, em soluções de $CaSO_4$, o Ca^{2+} e o SO_4^{2-} associam-se formando pares de íons de $CaSO_4$ neutros; em soluções de MgF_2, o Mg^{2+} e o F^- formam pares de íons MgF^+. O grau de associação em uma solução de eletrólitos pode ser melhor determinado a partir de medições da condutividade da solução (Seção 15.6). Por exemplo,

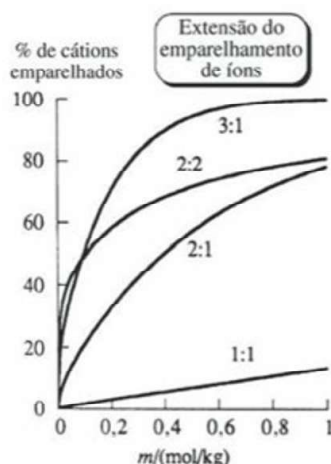



Figura 10.10

Extensões típicas de emparelhamento de íons em água a 25ºC em função da molalidade. (Veja os Problemas 11.17 e 11.22 para o método empregado para calcular essas curvas.)

observa-se que o $MgSO_4$ em água a 25ºC está 10% associado a 0,001 mol/kg; o $CuSO_4$ em água a 25ºC está 35% associado a 0,01 mol/kg e está 57% associado a 0,1 mol/kg. A partir de dados de condutividade, pode-se calcular a constante de equilíbrio para a reação de associação iônica $M^{z_+} + X^{z_-} \rightleftharpoons MX^{z_+ + z_-}$. Os dados de condutividade indicam que, para eletrólitos 1:1, a associação iônica não é importante em soluções aquosas diluídas, mas é às vezes significativa em soluções aquosas concentradas; para a maior parte dos eletrólitos com valores de $z_+|z_-|$ maiores, a associação iônica é importante tanto em soluções aquosas diluídas quanto nas concentradas. No limite de diluição infinita, o grau de associação tende a zero. A Fig. 10.10 é a representação gráfica da porcentagem de cátions que existem em pares de íons em função da molalidade em soluções aquosas para eletrólitos 1:1, 2:2 e 3:1 típicos.

Medições de condutividade têm mostrado que as conclusões qualitativas da teoria de Bjerrum geralmente estão corretas, mas o acordo quantitativo com experimento às vezes é falho.

Os pares de íons devem ser distinguidos dos íons complexos. A formação de íons complexos é comum em soluções aquosas de haletos de metal de transição. Nos íons complexos $AgCl(aq)$ e $AgCl_2^-(aq)$, os íons Cl^- ficam em contato direto com o íon Ag^+ central e cada ligação Ag—Cl tem uma quantidade substancial de caráter covalente. Ao contrário, os íons positivos e negativos de um par de íons geralmente retêm pelo menos parte de suas camadas de solvente e são mantidos juntos por forças iônicas (eletrostáticas). O espectro de absorção da solução pode frequentemente ser empregado para distinguir entre formação de pares de íons e de íons complexos. Em algumas soluções, estão presentes pares de íons e íons complexos.

Termodinâmica do Emparelhamento de Íons

Levando em conta a formação de pares de íons $MX^{z_+ + z_-}$ [Eq. (10.69)], o tratamento termodinâmico na Seção 10.5 de uma solução contendo n_i mols do eletrólito forte $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ no solvente A é modificado como segue.

Sejam n_A, n_+, n_- e n_{PI}, e μ_A, μ_+, μ_- e μ_{PI} os números de mols e os potenciais químicos de A, M^{z_+}, X^{z_-} e $MX^{z_+ + z_-}$, respectivamente. Com a inclusão do emparelhamento de íons, a equação de Gibbs (10.36) fica assim

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu_A\,dn_A + \mu_+\,dn_+ + \mu_-\,dn_- + \mu_{PI}\,dn_{PI} \qquad (10.70)$$

Se não fosse formado qualquer par de íons, os números de mols de cátions e ânions de $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ seriam $n_+ = \nu_+ n_i$ e $n_- = \nu_- n_i$ [Eq. (10.33)]. Com a formação de pares de íons, o número de mols de cátions e ânions fica cada um deles reduzido em n_{PI} [Eq. (10.69)]:

$$n_+ = \nu_+ n_i - n_{PI}, \qquad n_- = \nu_- n_i - n_{PI} \qquad (10.71)$$

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu_A\,dn_A + \mu_+(\nu_+\,dn_i - dn_{PI}) + \mu_-(\nu_-\,dn_i - dn_{PI}) + \mu_{PI}\,dn_{PI}$$

O emprego da condição de equilíbrio $\mu_{PI} = \mu_+ + \mu_-$ para a reação de formação de pares de íons (10.69) simplifica dG para

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu_A\,dn_A + (\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-)\,dn_i \qquad (10.72)$$

que é o mesmo que (10.37) na ausência de pares de íons.

O potencial químico $\mu_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$ do eletrólito como um todo é, desse modo, o mesmo que (10.38). Portanto, a Eq. (10.46) para μ_i ainda é válida. No entanto, as molalidades m_+ e m_- em (10.46) são alteradas. Seja α a fração dos íons M^{z_+} que *não* se associam com íons X^{z_-}. Se não ocorresse qualquer emparelhamento de íons, o número de mols de M^{z_+} em solução seria $\nu_+ n_i$, onde n_i é o número de mols de $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ usados para preparar a solução. Com o emparelhamento de íons, o número de mols de M^{z_+} em solução é $n_+ = \alpha\nu_+ n_i$. Há um total de $\nu_+ n_i$ mols de M na solução, presentes parcialmente como íons M^{z_+} e parcialmente em pares de íons $MX^{z_+ + z_-}$ [Eq. (10.71). Portanto, o número de mols do par de íons é

$$n_{PI} = \nu_+ n_i - n_+ = \nu_+ n_i - \alpha\nu_+ n_i = (1-\alpha)\nu_+ n_i \qquad (10.73)$$

Um total de $\nu_- n_i$ mols de X está presente, parcialmente como X^{z_-} e parcialmente nos pares

de íons. Assim, o número de mols de X^{z_-} é

$$n_- = \nu_- n_i - n_{PI} = [\nu_- - (1 - \alpha)\nu_+]n_i \qquad (10.74)$$

Dividindo as equações para n_+ e n_- pela massa do solvente, obtemos, como molalidades

$$m_+ = \alpha\nu_+ m_i, \qquad m_- = [\nu_- - (1 - \alpha)\nu_+]m_i \qquad (10.75)$$

A substituição dessas molalidades na Eq. (10.46) para μ_i e o uso de (10.45) e (10.50) para ν e $\nu_\pm$ dá (após um pouco de álgebra – Problema 10.43)

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \nu RT \ln(\nu_\pm \gamma_\pm^\dagger m_i/m^\circ) \qquad \text{eletrólito forte} \qquad (10.76)$$

$$\gamma_\pm^\dagger \equiv \alpha^{\nu_+/\nu}[1 - (1 - \alpha)(\nu_+/\nu_-)]^{\nu_-/\nu}\gamma_\pm, \qquad (\gamma_\pm^\dagger)^\infty = 1 \qquad (10.77)$$

onde a adaga indica que $\gamma_\pm^\dagger$ leva em conta o emparelhamento de íons. O valor de $\gamma_\pm^\dagger$ em diluição infinita segue de sua definição em (10.77), de $\gamma_\pm^\infty = 1$ [Eq. (10.47)] e do fato de a extensão do emparelhamento de íons tender a zero em diluição infinita ($\alpha^\infty = 1$). Se $\nu_+ = \nu_-$, então $\gamma_\pm^\dagger = \alpha\gamma_\pm$ (Problema 10.42).

A Eq. (10.76) difere de (10.51) para um eletrólito sem qualquer emparelhamento de íons pela substituição de $\gamma_\pm$ por $\gamma_\pm^\dagger$. A comparação de (10.51) e (10.76) mostra que

$$\gamma_\pm^\dagger = \gamma_\pm \qquad \text{se não há emparelhamento de íons}$$

Esse resultado também é obtido ao se fazer $\alpha = 1$ em (10.77).

O grau de emparelhamento de íons nem sempre é conhecido, então α em (10.77) pode não ser conhecido. Portanto, mede-se (veja a Seção 10.6) e tabula-se $\gamma_\pm^\dagger$, em vez de $\gamma_\pm$, para eletrólitos fortes. O coeficiente de atividade $\gamma_\pm^\dagger$ desvia-se de 1 por causa de (*a*) desvios da solução em relação ao comportamento de solução diluída ideal e (*b*) formação de pares de íons, o que torna α em (10.77) menor que 1. Ainda que na realidade seja $\gamma_\pm^\dagger$ que está tabulado para eletrólitos fortes, as tabelas (tais como a Tabela 10.2) utilizam o símbolo $\gamma_\pm$ para $\gamma_\pm^\dagger$. Estritamente falando, $\gamma_\pm = \gamma_\pm^\dagger$ somente quando não há qualquer formação de pares de íons.

Levar em conta a associação iônica melhora a exatidão da equação de Debye-Hückel. A formação de pares de íons reduz o número de íons na solução. No cálculo da força iônica, não se inclui íons que estejam associados formando pares de íons neutros. Além disso, utiliza-se (10.77) para relacionar o coeficiente de atividade $\gamma_\pm$ calculado pela teoria de Debye-Hückel com o coeficiente de atividade $\gamma_\pm^\dagger$ experimentalmente observado. Esses procedimentos devem também ser seguidos quando se usa a equação de Davies. (Veja o Problema 10.46.) O exemplo da equação de Davies (Exemplo 10.3) ignorou o emparelhamento de íons. Essa é uma abordagem razoavelmente boa para as soluções diluídas daquele exemplo.

Levar em conta o emparelhamento de íons complica consideravelmente os cálculos em uma solução de diversos eletrólitos, pois muitos equilíbrios de emparelhamento de íons têm de ser considerados e resolvidos. As constantes de equilíbrio para reações de emparelhamento de íons frequentemente não são conhecidas com exatidão. Além disso, o emparelhamento de íons não pode ser completamente explicado para todos os efeitos da associação iônica porque, em altas concentrações de íons com $|z| > 1$, três íons podem se associar uns com os outros formando íons triplos. Para evitar as complicações introduzidas pelo emparelhamento de íons, alguns pesquisadores preferem ignorá-lo. Assim, o modelo de Pitzer da Seção 10.7 supõe que não existem quaisquer pares de íons. Os parâmetros de Pitzer são escolhidos para ajustar dados de coeficientes de atividade experimentais; então, os valores desses parâmetros incorporam implicitamente os efeitos do emparelhamento de íons. Alguns pesquisadores têm usado as equações de Pitzer juntamente com inclusão explícita do emparelhamento de íons de forma a obter melhores resultados do que os oferecidos pelas equações de Pitzer com o emparelhamento de íons ignorado [veja *Pitzer* (1991), p. 294, 306, 307].

As equações de Pitzer e de Messner não consideram explicitamente o emparelhamento de íons e, assim, calcula-se I_m nessas equações supondo-se que cada eletrólito forte esteja presente unicamente na forma de íons, e essas equações são planejadas para produzir o coeficiente de atividade $\gamma_\pm^\dagger$ observado experimentalmente.

Um trabalho de revisão sobre o emparelhamento de íons concluiu que "pares de íons podem ser tratados como espécies reais na solução" e que "quando pelo menos um dos íons

parceiros tem uma carga maior que 1, o emparelhamento de íons pode ser uma realidade na maioria dos solventes" [Y. Marcus e G. Hefter, *Chem. Rev.*, **106**, 4585 (2006)].

10.9 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO ESTADO-PADRÃO DOS COMPONENTES DAS SOLUÇÕES

Para tratar do equilíbrio químico em solução, precisamos tabular propriedades termodinâmicas do estado-padrão de substâncias em solução. Como tais propriedades são determinadas?

Soluções de Não Eletrólitos

Para soluções de não eletrólitos, onde é usada a Convenção I, os estados-padrão são as substâncias puras, e sabemos como determinar propriedades do estado-padrão de substâncias puras (veja o Capítulo 5).

Para solutos sólidos e gasosos, a escala de molalidade é a de uso mais comum. A energia de Gibbs padrão de formação e a entalpia-padrão de formação da substância i em solução à temperatura T são definidas por

$$\Delta_f G_T^\circ(i, sol) \equiv \mu_{m,i}^\circ(T, P^\circ) - G_{\text{elem}}^\circ(T) \tag{10.78}$$

$$\Delta_f H_T^\circ(i, sol) \equiv \bar{H}_{m,i}^\circ(T, P^\circ) - H_{\text{elem}}^\circ(T) \tag{10.79}$$

onde i, *sol* indica a substância i em solução em algum solvente particular, $\mu_{m,i}^\circ$ e $\bar{H}_{m,i}^\circ$ são a energia de Gibbs molar parcial no estado-padrão na escala de molalidade; e a entalpia de i em solução; e G_{elem}° e H_{elem}° são a energia de Gibbs no estado-padrão e a entalpia dos elementos puros separados necessários para formar 1 mol de i. Uma das maneiras de determinar propriedades termodinâmicas na escala de molalidade do estado-padrão é a partir de dados de solubilidade – o fato de μ_i em uma solução saturada ser igual a μ_i^* nos permite relacionar propriedades em solução a propriedades de substâncias puras. O exemplo a seguir demonstra como isso é feito.

EXEMPLO 10.4 Propriedades do estado-padrão de um soluto

A molalidade de uma solução saturada de sacarose em água a 25°C e 1 bar é 6,05 mol/kg. Medições de pressão de vapor e a equação de Gibbs-Duhem dão $\gamma_m(C_{12}H_{22}O_{11}) = 2{,}87$ na solução saturada. Para sacarose pura a 25°C, $\Delta_f G^\circ = -1544$ kJ/mol, $\Delta_f H^\circ = -2221$ kJ/mol e $S_m^\circ = 360$ J/(mol K). A 25°C e 1 bar, o calor diferencial da solução de sacarose em água à diluição infinita é 5,9 kJ/mol. Determine $\Delta_f G_{298}^\circ$, $\Delta_f H_{298}^\circ$ e S_{298}° para $C_{12}H_{22}O_{11}(aq)$.

Usando a condição de equilíbrio de fase da igualdade de potenciais químicos, igualamos o μ da sacarose pura ao μ da sacarose na solução saturada. O μ da sacarose em solução é dado por $\mu_i = \mu_{m,i}^\circ + RT \ln(\gamma_{m,i} m_i/m^\circ)$ [Eq. (10.28)], e temos

$$G_{m,i}^*(T, P^\circ) = \mu_{m,i}^\circ(T, P^\circ) + RT \ln(\gamma_{m,i,\text{sat}} m_{i,\text{sat}}/m^\circ) \tag{10.80}$$

onde $\gamma_{m,i,\text{sat}}$ e $m_{i,\text{sat}}$ são o coeficiente de atividade da sacarose e a molalidade na solução saturada, $m^\circ \equiv 1$ mol/kg, e $G_{m,i}^*$ é o G molar da sacarose pura. A subtração de $G_{\text{elem}}(T, P^\circ)$ de cada lado de (10.80) dá

$$G_{m,i}^* - G_{\text{elem}} = \mu_{m,i}^\circ - G_{\text{elem}} + RT \ln(\gamma_{m,i,\text{sat}} m_{i,\text{sat}}/m^\circ)$$

O lado esquerdo dessa equação é por definição $\Delta_f G^\circ$ da sacarose pura; $\mu_{m,i}^\circ - G_{\text{elem}}$ do lado direito é $\Delta_f G^\circ$ da sacarose(aq) [Eq. (10.78)]. Portanto,

$$\Delta_f G^\circ(i^*) = \Delta_f G^\circ(i, sol) + RT \ln(\gamma_{m,i,\text{sat}} m_{i,\text{sat}}/m^\circ) \tag{10.81}$$

$$-1544 \text{ kJ/mol} = \Delta_f G^\circ(\text{sacarose}, aq) + [8{,}314 \text{ J/(mol K)}](298 \text{ K}) \ln(2{,}87 \times 6{,}05)$$

$$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{sacarose}, aq) = -1551 \text{ kJ/mol}$$

Para determinar o $\Delta_f H°$ da sacarose(aq), começamos com o $\Delta H^{\infty}_{\text{dif}}$ da sacarose, que é a diferença a 1 bar entre a entalpia molar parcial da sacarose em água à diluição infinita e a entalpia molar da sacarose pura: $\Delta H^{\infty}_{\text{dif},i} = \bar{H}^{\infty}_i - \bar{H}^*_{\text{m},i}$ [Eq. (9.38)]. Porém, $\bar{H}^{\infty}_i = \bar{H}^{\circ}_{m,i}$ (Problema 10.22), então

$$\Delta H^{\infty}_{\text{dif},i} = \bar{H}^{\infty}_i - H^*_{\text{m},i} = \bar{H}^{\circ}_{m,i} - H^*_{\text{m},i} = (\bar{H}^{\circ}_{m,i} - H^{\circ}_{\text{elem}}) - (H^*_{\text{m},i} - H^{\circ}_{\text{elem}})$$

$$\Delta H^{\infty}_{\text{dif},i} = \Delta_f H^{\circ}(i, sol) - \Delta_f H^{\circ}(i^*) \qquad (10.82)$$

$$5{,}9 \text{ kJ/ mol} = \Delta_f H^{\circ}(\text{sacarose}, aq) - (-2221 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta_f H^{\circ}(\text{sacarose}, aq) = -2215 \text{ kJ/mol}$$

Usando

$$\Delta_f G^{\circ}(i, sol) = \Delta_f H^{\circ}(i, sol) - T\,\Delta_f S^{\circ}(i, sol) \qquad (10.83)$$

determina-se $\bar{S}^{\circ}_{298}$(sacarose, aq) = 408 J/(mol K) (Problema 10.48).

Exercício

Subtraia de $\mu^{\circ}_i = \bar{H}^{\circ}_i - T\bar{S}^{\circ}_i$ [Eq. (9.28)] as propriedades termodinâmicas do estado-padrão dos elementos para obter a Eq. (10.83).

Soluções de Eletrólitos

As propriedades termodinâmicas do estado-padrão para solutos eletrolíticos podem ser determinadas pelo mesmo método empregado para a sacarose(aq) no exemplo anterior. Para um eletrólito em solução, $\mu_i = \mu^{\circ}_{m,i} + \nu RT \ln(\nu_{\pm}\gamma_{\pm} m_i/m^{\circ})$ [Eq. (10.51)]. Igualando μ_i em uma solução saturada a μ do eletrólito sólido puro chegamos à seguinte equação [análoga a (10.81)] para o eletrólito i:

$$\Delta_f G^{\circ}(i^*) = \Delta_f G^{\circ}(i, sol) + \nu RT \ln(\nu_{\pm}\gamma_{\pm,\text{sat}} m_{i,\text{sat}}/m^{\circ}) \qquad (10.84)$$

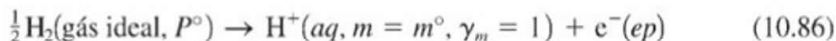
A partir de (10.82) e (10.83), podemos determinar $\Delta_f H°$ e $\bar{S}°$ do eletrólito i na solução.

Para soluções de eletrólitos, podemos trabalhar com propriedades termodinâmicas (μ_i, $\bar{H}_i$, $\bar{S}_i$ etc.) do eletrólito como um todo, e essas propriedades são experimentalmente determináveis. Suponha que temos 30 cátions comuns e 30 ânions comuns. Isso significa que temos de medir as propriedades de 900 eletrólitos em água. Se pudéssemos determinar os potenciais químicos μ_+ e μ_- de um íon isolado, necessitaríamos, então, medir valores para apenas 60 íons, pois μ_i para um eletrólito pode ser determinado a partir de $\mu_i = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-$ [Eq. (10.38)]. Infelizmente, os potenciais químicos de íons isolados não podem ser facilmente medidos. O que é feito é atribuir valores arbitrários para propriedades termodinâmicas ao íon H^+ aquoso. As propriedades termodinâmicas de outros íons são, em seguida, tabulados em relação a $H^+(aq)$.

A convenção adotada é que $\Delta_f G°$ do íon H^+ aquoso é zero em qualquer temperatura:

$$\Delta_f G^{\circ}_T[H^+(aq)] = 0 \qquad \text{por convenção} \qquad (10.85)$$

A reação de formação de $H^+(aq)$ em seu estado-padrão à temperatura T e pressão de 1 bar $\equiv P°$ a partir do gás H_2 em seu estado-padrão é

$$\tfrac{1}{2}H_2(\text{gás ideal}, P^{\circ}) \rightarrow H^+(aq, m = m^{\circ}, \gamma_m = 1) + e^-(ep) \qquad (10.86)$$

onde $e^-(ep)$ indica 1 mol de elétrons em algum estado-padrão particular, o qual deixaremos sem especificar. Seja qual for realmente o valor de $\Delta G°$ para (10.86), esse valor vai se cancelar no cálculo das variações das propriedades termodinâmicas para reações iônicas em soluções aquosas. O valor de $\Delta G°$ para (10.86) não se cancelará nos cálculos de reações que envolvem transporte de íons de uma fase para outra, por exemplo, a reação $H^+(g) \rightarrow H^+(aq)$, ou sobre meias-reações, por exemplo, (10.86). Sendo assim, a convenção (10.85) não pode ser utilizada para calcular grandezas termodinâmicas para reações com transporte de íons ou meias-reações. Tais reações não são facilmente estudadas de forma experimental, mas podem ser discutidas de maneira teórica usando a mecânica estatística.

Temos $d\,\Delta G°/dT = -\Delta S°$. Uma vez que o $\Delta G°$ para (10.86) é tomado como zero para qualquer temperatura, $d\,\Delta G°/dT$ para (10.86) é igual a zero e $\Delta S°$ para a reação de formação do $H^+(aq)$ (10.86) é zero em qualquer temperatura:

$$\Delta_f S_T^\circ[H^+(aq)] = 0 \qquad \text{por convenção} \tag{10.87}$$

Também temos, para a reação (10.86), $\Delta H° = \Delta G° + T\,\Delta S° = 0 + 0 = 0$. Assim,

$$\Delta_f H_T^\circ[H^+(aq)] = 0 \qquad \text{por convenção} \tag{10.88}$$

Nas tabelas de propriedades termodinâmicas de íons, a entropia no estado-padrão e a capacidade calorífica do $H^+(aq)$, em qualquer temperatura, são tomadas como zero por convenção:

$$\bar{S}_T^\circ[H^+(aq)] = 0 \qquad \text{por convenção} \tag{10.89}$$

$$\bar{C}_{P,T}^\circ[H^+(aq)] = 0 \qquad \text{por convenção} \tag{10.90}$$

Tendo adotado as convenções para o $H^+(aq)$, podemos determinar propriedades termodinâmicas de íons aquosos em relação às do $H^+(aq)$, como segue. A Eq. (10.44) dá para o eletrólito i com fórmula $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ em solução: $\mu_i^\circ = \nu_+\mu_+^\circ + \nu_-\mu_-^\circ$, onde é usada a escala de molalidade. A subtração de G_{elem}° de cada lado dessa equação e o emprego de (10.78) e das correspondentes equações para os íons dá

$$\Delta_f G^\circ[i(aq)] = \nu_+\,\Delta_f G_+^\circ + \nu_-\,\Delta_f G_-^\circ \tag{10.91}$$

onde $\Delta_f G_+^\circ$ e $\Delta_f G_-^\circ$ são o $\Delta_f G°$ do cátion e do ânion em solução. Por exemplo, $\Delta_f G_T^\circ[BaCl_2(aq)] = \Delta_f G_T^\circ[Ba^{2+}(aq)] + 2\,\Delta_f G_T^\circ[Cl^-(aq)]$.

Reações semelhantes podem ser obtidas a partir da Eq. (10.44) para $\bar{S}^\circ$ e $\Delta_f H^\circ$ (Problema 10.54):

$$\bar{S}^\circ[i(aq)] = \nu_+\bar{S}_+^\circ + \nu_-\bar{S}_-^\circ \tag{10.92}$$

$$\Delta_f H^\circ[i(aq)] = \nu_+\,\Delta_f H_+^\circ + \nu_-\,\Delta_f H_-^\circ \tag{10.93}$$

A relação $\bar{V}_i^\infty = \nu_+\bar{V}_+^\infty + \nu_-\bar{V}_-^\infty$ (equivalente a $\bar{V}_i^\circ = \nu_+\bar{V}_+^\circ + \nu_-\bar{V}_-^\circ$) foi empregada no Problema 9.16. Nessas equações, o estado-padrão de um íon é o estado hipotético com $m/m°$ e γ_m desse íon igual a 1.

As propriedades do eletrólito i que aparecem no lado esquerdo das Eqs. (10.91) a (10.93) podem ser determinadas experimentalmente. Observações acerca do eletrólito $H_{\nu_+}X_{\nu_-}(aq)$ juntamente com as convenções para $H^+(aq)$ dão as propriedades termodinâmicas de $X^{z_-}(aq)$ em relação às do $H^+(aq)$. Observações a respeito de $M_{\nu_+}X_{\nu_-}(aq)$, então, dão as propriedades de $M^{z_+}(aq)$. Para exemplos, veja os Problemas 10.57 e 10.58.

Os valores de propriedades termodinâmicas convencionais no estado-padrão de alguns íons em água a 25°C encontram-se listados no Apêndice.

As propriedades termodinâmicas (10.91) a (10.93) para um eletrólito como um todo em solução aquosa são indicadas pela designação de estado *ai* (significando aquosa, ionizada) nas tabelas do NBS (Seção 5.9). As propriedades termodinâmicas para pares de íons, íons complexos e íons simples em solução aquosa são indicadas por *ao* (aquosa, não dissociada). Assim, as tabelas do NBS dão, a 298K, $\Delta_f G°[ZnSO_4(ai)] = -891{,}6$ kJ/mol para o eletrólito ionizado $ZnSO_4$ [Eq. (10.91)] e $\Delta_f G°[ZnSO_4(ao)] = -904{,}9$ kJ/mol para o par de íons do $ZnSO_4(aq)$ (Seção 10.8).

Por causa do forte ordenamento produzido pela hidratação dos íons, o $\Delta S°$ para dissolver um sal em água é, às vezes, negativo, ainda que um cristal de baixa entropia altamente ordenado seja destruído e uma mistura seja produzida a partir de duas substâncias puras.

10.10 MISTURAS GASOSAS NÃO IDEAIS

Misturas Gasosas Não Ideais

O **estado-padrão** do componente i de uma mistura gasosa não ideal é considerado como o gás puro i à temperatura T da mistura, a 1 bar de pressão, e tal que i exibe comportamento de

gás ideal. Essa é a mesma escolha de estado-padrão que foi feita na Seção 5.1 para um gás não ideal puro e na Seção 6.1 para um componente de uma mistura gasosa ideal. As propriedades termodinâmicas desse estado-padrão hipotético podem ser calculadas, uma vez que se conheça o comportamento do gás real.

A *atividade* a_i de um componente de uma mistura gasosa não ideal é definida como em (10.3):

$$a_i \equiv \exp[(\mu_i - \mu_i^\circ)/RT] \quad (10.94)$$

onde μ_i é o potencial químico do gás i na mistura e μ_i° é o potencial químico de i em seu estado-padrão. Tomando os logaritmos, temos, de forma semelhante a (10.4),

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i \quad (10.95)$$

A escolha do estado-padrão (com $P = 1$ bar) torna μ_i° dependente somente de T para um componente de uma mistura gasosa não ideal.

A **fugacidade** f_i de um componente de qualquer mistura de gases é definida como $f_i \equiv a_i \times 1$ bar:

$$f_i/P^\circ = a_i \qquad \text{onde } P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \quad (10.96)$$

Como a_i é adimensional, f_i tem unidades de pressão. Uma vez que μ_i em (10.94) é uma propriedade intensiva que depende de T, de P e das frações molares da mistura, f_i é uma função dessas variáveis: $f_i = f_i\,(T, P, x_1, x_2, \ldots)$. A Eq. (10.95) fica

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (f_i/P^\circ) \quad \mathbf{(10.97)}^*$$

Para uma mistura gasosa ideal, (6.4) se torna

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$$

A comparação com (10.97) mostra que *a fugacidade f_i desempenha o mesmo papel em uma mistura gasosa não ideal que a pressão parcial P_i em uma mistura gasosa ideal.* A mecânica estatística mostra que, no limite da pressão zero, μ_i se aproxima de μ_i^{id}. Além disso, μ_i° em (10.97) é o mesmo que μ_i° em uma mistura gasosa ideal. Portanto, f_i em (10.97) deve se aproximar de P_i no limite em que a pressão P da mistura tende a zero e o gás se torna ideal:

$$f_i \to P_i \text{ quando } P \to 0 \qquad \text{ou} \qquad \lim_{P\to 0} (f_i/P_i) = 1 \quad (10.98)$$

A pressão parcial P_i do gás i em uma mistura gasosa não ideal (ou ideal) é definida como $P_i \equiv x_iP$ [Eq. (1.23)]. O desvio da fugacidade de i, f_i, da pressão parcial P_i em uma mistura gasosa é medido pelo **coeficiente de fugacidade** ϕ_i (fi *i*) do gás i. A definição de ϕ_i é $\phi_i \equiv f_i/P_i \equiv f_i/x_iP$, então

$$f_i = \phi_i P_i = \phi_i x_i P \quad \mathbf{(10.99)}^*$$

Assim como f_i, ϕ_i é uma função de T, ded P e das frações molares. (Não existe qualquer ligação entre o coeficiente ϕ_i de fugacidade e o coeficiente osmótico ϕ da Seção 10.6.)

Para uma mistura gasosa ideal, $f_i = P_i$ e $\phi_i = 1$ para cada componente.

A subtração de $\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$ de (10.97) dá $\ln (f_i/P_i) = \mu_i - \mu_i^{\text{id}})/RT$ ou $f_i = P_i \exp[\mu_i - \mu_i^{\text{id}})/RT]$. A pressão-padrão P° não aparece nessa equação, então f_i e ϕ_i ($\equiv f_i/P_i$) são independentes da escolha da pressão P° do estado-padrão.

O formalismo de fugacidades e coeficientes de fugacidade não é de qualquer valor, a menos que os f_i e os ϕ_i possam ser determinados a partir de dados experimentais. Agora vamos mostrar como fazer isso. A Eq. (9.31) é $(\partial\mu_i/\partial P)_{T,n_j} = \bar{V}_i$. Sendo assim, $d\mu_i = \bar{V}_i\, dP$ a T e n_j constantes, onde n_j constante significa que todos os números de mols, inclusive n_i, são mantidos fixos. A Eq. (10.97) dá $d\mu_i = RT\, d \ln f_i$ a T e n_j constantes. Igualando essas duas expressões para $d\mu_i$, temos $RT\, d \ln f_i = \bar{V}_i\, dP$ e

$$d \ln f_i = (\bar{V}_i/RT)\, dP \qquad T, n_j \text{ constantes} \quad (10.100)$$

Como $f_i = \phi_i x_i P$ [Eq. (10.99)], temos $\ln f_i = \ln \phi_i + \ln x_i + \ln P$ e $d \ln f_i = d \ln \phi_i + d \ln P =$

$d \ln \phi_i + (1/P)\, dP$, uma vez que x_i é constante em composição constante. Então, (10.100) fica

$$d \ln \phi_i = (\bar{V}_i/RT)\, dP - (1/P)\, dP$$

$$\ln \frac{\phi_{i,2}}{\phi_{i,1}} = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \qquad T, n_j \text{ constantes}$$

em que integramos desde o estado 1 até o 2. No limite $P_1 \to 0$, temos $\phi_{i,1} \to 1$ [Eq. (10.98)], e nosso resultado final é

$$\ln \phi_{i,2} = \int_{0}^{P_2} \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad T, n_j \text{ constantes} \tag{10.101}$$

Para determinar o coeficiente de fugacidade do gás i em uma mistura à temperatura T, à pressão (total) P_2, e em uma certa composição, medimos o volume molar parcial $\bar{V}_i$ na mistura como uma função da pressão. Então, representamos graficamente $\bar{V}_i/RT - 1/P$ em função de P e medimos a área sob a curva de $P = 0$ até $P = P_2$. Uma vez conhecido $\phi_{i,2}, f_{i,2}$ é conhecido a partir de (10.99). Uma vez tendo sido determinadas as fugacidades f_i para uma faixa de T, de P e composição, os potenciais químicos μ_i na Eq. (10.97) ficam conhecidos para essa faixa. A partir dos μ_i, podemos calcular todas as propriedades termodinâmicas da mistura.

Gás Não Ideal Puro

Para o caso especial de uma mistura gasosa não ideal de um componente, isto é, um gás não ideal puro, o volume molar parcial $\bar{V}_i$ torna-se o volume molar V_m do gás, e as Eqs. (10.97), (10.98), (10.99) e (10.101) ficam

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln (f/P^\circ) \tag{10.102}$$

$$f = \phi P, \qquad f \to P \text{ quando } P \to 0 \tag{10.103}$$

$$\ln \phi_2 = \int_{0}^{P_2} \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad T \text{ constante} \tag{10.104}$$

onde f é uma função de T e P; $f = f(T, P)$.

A integral em (10.104) pode ser avaliada a partir dos valores medidos de V_m em função de P (Problema 10.64) ou a partir de uma equação de estado. O uso da equação do virial (8.5) em (10.104) dá o resultado simples (Problema 10.60)

$$\ln \phi = B^\dagger(T)P + \tfrac{1}{2}C^\dagger(T)P^2 + \tfrac{1}{3}D^\dagger(T)P^3 + \cdots \tag{10.105}$$

Figura 10.11

Coeficientes de fugacidade ϕ típicos de gases não polares como uma função de variáveis reduzidas.

De acordo com a lei dos estados correspondentes (Seção 8.7), gases diferentes nas mesmas temperatura e pressão reduzidas têm aproximadamente o mesmo coeficiente de fugacidade. A Fig. 10.11 mostra algumas curvas de ϕ (com a média sobre diversos gases não polares) em função de P_r em diversos valores de T_r. [Para mais curvas e para tabelas, veja R. H. Newton, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 302 (1935); R. H. Perry e C. H. Chilton, *Chemical Engineers' Handbook*, 5ª. ed., McGraw-Hill, 1973, p. **4**-52.]

A Fig. 10.12 mostra representações gráficas de ϕ e f em função de P para o CH_4 a 50°C. Quando ϕ é menor que 1, o $G_m = \mu = \mu^\circ + RT \ln (\phi P/P^\circ)$ do gás é menor que o gás ideal correspondente $G_m^{id} = \mu^{id} = \mu^\circ + RT \ln (P/P^\circ)$; o gás é mais estável que o gás ideal correspondente, devido a atrações intermoleculares.

O conceito de fugacidade é às vezes ampliado para fases líquida e sólida, mas trata-se de uma duplicação desnecessária do conceito de atividade.

Determinação da Fugacidade de Misturas

A Eq. (10.97) dá μ_i para cada componente de uma mistura gasosa não ideal em termos da fugacidade de i, f_i. Considerando-se que todas as propriedades termodinâmicas provêm de μ_i, temos em princípio resolvido o problema da termodinâmica de uma mistura gasosa não ideal. No entanto, a avaliação experimental dos coeficientes de fugacidade a partir de (10.101) exi-

ge uma enorme quantidade de trabalho, pois o volume molar parcial $\bar{V}_i$ de cada componente tem que ser determinado como uma função de P. Além disso, as fugacidades assim obtidas aplicam-se a apenas uma composição de mistura particular. Normalmente, queremos os f_i para várias composições de mistura, e para cada tal composição os $\bar{V}_i$ devem ser medidos como uma função de P, e as integrações, realizadas.

Os coeficientes de fugacidade em uma mistura de gases podem ser aproximadamente calculados a partir dos coeficientes de fugacidade dos gases puros (que comparativamente são fáceis de medir) usando a *regra de Lewis-Randall*: $\phi_i \approx \phi_i^*(T, P)$, onde ϕ_i é o coeficiente de fugacidade do gás i na mistura e $\phi_i^*(T, P)$ é o coeficiente de fugacidade do gás puro i à temperatura T e pressão (total) P da mistura. Por exemplo, para o ar a 1 bar e 0°C, o coeficiente de fugacidade do N_2 seria estimado pelo coeficiente de fugacidade do N_2 puro a 0°C e 1 bar.

Ao considerar ϕ_i na mistura a T e P como igual a $\phi_i^*(T, P)$, supomos que as interações intermoleculares na mistura gasosa sejam as mesmas que as no gás puro, então as i moléculas desconhecem qualquer diferença no ambiente entre a mistura e o gás puro. Com as mesmas interações intermoleculares entre todas as espécies, temos uma solução ideal (Seção 9.6). Em uma solução ideal, $\bar{V}_i(T, P) = V_{m,i}^*\ (T, P)$ (Problema 9.44) e a comparação de (10.101) e (10.104) mostra que ϕ_i na mistura a T e P é igual a $\phi_i^*(T, P)$. A regra de Lewis-Randall claramente funciona melhor em misturas onde as moléculas têm tamanho semelhante e forças intermoleculares semelhantes. Quando as forças intermoleculares para diferentes pares de moléculas diferem substancialmente (o que acontece com bastante frequência), a regra pode incorrer em grande erro. A despeito de sua inexatidão, a regra de Lewis-Randall é muitas vezes usada por ser de fácil aplicação.

Uma abordagem muito melhor que a regra de Lewis-Randall é determinar uma expressão para $\bar{V}_i$ a partir de uma equação de estado confiável para a mistura (por exemplo, a equação de Redlich-Kwong da Seção 8.2) e usar essa expressão em (10.101) para determinar ϕ_i. Para aplicar uma equação de estado a uma mistura, consideram-se regras para exprimir os parâmetros na equação de estado da mistura em termos dos parâmetros dos gases puros; veja a Seção 8.2. Equações explícitas para ln ϕ_i para diversas equações exatas de estado são dadas em *Poling, Prausnitz e O'Connell*, Seção 5.8.

Figura 10.12

Coeficiente de fugacidade ϕ e fugacidade f, representados graficamente em função de P para o CH_4 a 50°C. A linha tracejada correspondente ao comportamento de gás ideal com $f = P$ e $\phi = 1$.

Equilíbrio Líquido-Vapor

A expressão para μ_i em uma mistura gasosa não ideal é obtida pela substituição de P_i no μ_i da mistura gasosa ideal por f_i. Portanto, para levar em conta a não idealidade do gás, todas as pressões e pressões parciais nas equações de equilíbrio líquido-vapor da Seção 10.3 são substituídas por fugacidades. Por exemplo, as pressões parciais no vapor em equilíbrio com uma solução são dadas por $P_i = \gamma_{I,i} x_i^l P_i^*$ [Eq. (10.14)], se o vapor é ideal. Para vapor não ideal, essa equação fica

$$f_i = \gamma_{I,i} x_i^l f_i^*$$

em que f_i^* é a fugacidade do vapor em equilíbrio com o líquido puro i à temperatura da solução, x_i^l e $\gamma_{I,i}$ são a fração molar e o coeficiente de atividade na Convenção I de i na solução, e f_i é a fugacidade de i na mistura gasosa não ideal em equilíbrio com a solução. Para a faixa de pressão de zero a algumas atmosferas, a equação do virial truncada $V_m = RT/P + B$ [Eq. (8.7) e o parágrafo que segue (8.11)] é amplamente utilizada para corrigir a não idealidade do gás em estudos de sistemas líquido-vapor.

10.11 RESUMO

Os potenciais químicos μ_i de componentes de uma solução sólida ou líquida não ideal são expressos em termos de atividades e coeficientes de atividade. Define-se um estado-padrão para cada componente i e, então, define-se sua atividade a_i, de forma que $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$, onde μ_i° é o potencial químico no estado-padrão de i.

Todos os estados-padrão são a T e P da solução. Se é usada a escala de fração molar, a atividade a_i é expressa como $a_i = \gamma_i x_i$, onde γ_i é o coeficiente de atividade na fração molar. Duas diferentes escolhas dos estados-padrão em fração molar dão a Convenção I e a Con-

venção II. A Convenção I (usada para misturas de dois líquidos) toma o estado-padrão de cada componente como o componente puro. A Convenção II (usada para soluções de um soluto sólido ou gasoso em um solvente líquido) toma o estado-padrão do solvente como o solvente puro, e toma o estado-padrão de cada soluto como o estado hipotético do soluto puro com as moléculas do soluto experimentando as mesmas forças intermoleculares que experimentam na solução de diluição infinita. Se é empregada a escala de molalidade, a atividade de cada soluto é $a_{m,i} = \gamma_{m,i} m_i/m^\circ$, onde $\gamma_{m,i}$ é o coeficiente de atividade na escala de molalidade; a atividade do solvente é $a_A = \gamma_A x_A$; o estado-padrão do soluto é o estado hipotético com $\gamma_{m,i} = 1$ e $m_i = 1$ mol/kg; o estado-padrão do solvente é o solvente puro. A escala de concentração molar é semelhante à escala de molalidade, porém usando c_i em vez de m_i.

Para a Convenção I, o coeficiente $\gamma_{I,i}$ de atividade da substância i tende a 1 à medida que a solução se torna i puro. Para a Convenção II, a escala de molalidade e a escala de concentração molar, todos os coeficientes de atividade tendem a 1 no limite da diluição infinita do solvente puro. Os desvios dos $\gamma_{I,i}$ de 1 medem desvios do comportamento de solução ideal, ao passo que $\gamma_{II,i}$, $\gamma_{m,i}$ e $\gamma_{c,i}$ medem desvios do comportamento de solução diluída ideal.

Soluções de eletrólitos exigem tratamento especial. Para o eletrólito forte $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$, o potencial químico do eletrólito em solução é dado por $\mu_i = \mu_i^\circ + \nu RT \ln (\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m^\circ)$, em que os significados das grandezas nessa equação são resumidos ao final da Seção 10.5. Os coeficientes de atividade de eletrólitos em soluções muito diluídas podem ser determinados a partir da teoria de Debye-Hückel.

A partir de medições de coeficientes de atividades, solubilidades e calores de solução, pode-se determinar propriedades molares parciais no estado-padrão dos componentes de soluções. As tabelas termodinâmicas tomam o estado-padrão do soluto i em solução aquosa como o estado-padrão hipotético na escala de molalidade com $m_i = 1$ mol/kg e $\gamma_{m,i} = 1$ para não eletrólitos e para íons isolados. As propriedades de íons isolados nas tabelas de termodinâmica são baseadas nas convenções de tomar $\bar{S}^\circ$, $\Delta_f G^\circ$, $\Delta_f H^\circ$ e $\bar{C}_P^\circ$ do $H^+(aq)$ como zero.

Em uma mistura gasosa não ideal, as fugacidades f_i e os coeficientes de fugacidade ϕ_i são definidos de forma que potenciais químicos têm a forma $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (f_i/P^\circ) = \mu_i^\circ + RT \ln (\phi_i P_i/P^\circ)$, onde $P_i \equiv x_i P$ e o estado-padrão de cada componente é o gás ideal puro hipotético a 1 bar e à temperatura da mistura. Os coeficientes de fugacidade em uma mistura podem ser determinados a partir de dados de P-V-T para a mistura ou podem ser estimados a partir de uma equação de estado para a mistura.

Os tipos importantes de cálculos discutidos no presente capítulo incluem:

- Cálculo de coeficientes de atividade a partir de dados de pressão de vapor usando $P_i = \gamma_{I,i} x_i^l P_i^*$ ou $P_i = K_i \gamma_{II,i} x_i^l$ e $P_A = \gamma_{II,A} x_A^l P_A^*$.
- Cálculo de coeficientes de atividade de um soluto não volátil a partir de dados de pressão de vapor do solvente e da equação de Gibbs-Duhem.
- Cálculo de coeficientes de atividade de eletrólitos a partir da equação de Debye-Hückel ou da equação de Davies.
- Cálculo de coeficientes de fugacidade a partir de dados de P-V-T ou de uma equação de estado.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA E FONTES DE DADOS

Denbigh, caps. 7, 9, 10; *McGlashan*, caps. 16, 18, 20; *Prigogine e Defay*, caps. 20, 21, 27; *Eyring, Henderson, e Jost*, vol. I, p. 320-352; *Lewis e Randall*, caps. 20, 21, 22; *Robinson e Stokes*, caps. 1, 2, 12 a 15; *Bockris e Reddy*, cap. 3; *Davies*.

Propriedades de excesso: M. L. McGlashan (ed.), *Specialist Periodical Reports, Chemical Thermodynamics*, vol. 2, Chemical Society, 1978, p. 247-538.

Coeficientes de atividade e coeficientes osmóticos de soluções de eletrólitos: *Robinson e Stokes*, apêndices; R. Parsons, *Handbook of Electrochemical Constants*, Academic Press, 1959.

Fugacidades de gases: *Landolt-Börnstein*, vol. II, parte 1, p. 310-327; *TRC Thermodynamic Tables* (veja a Seção 5.9 para referência completa).

PROBLEMAS

Seção 10.1

10.1 Verdadeiro ou falso? (*a*) Quando um componente de uma solução se encontra em seu estado-padrão, sua atividade é 1. (*b*) Se μ_i aumenta em um processo isobárico isotérmico, então a_i tem que aumentar. (*c*) a_i e γ_i são propriedades intensivas. (*d*) Os estados-padrão na Convenção I são os mesmos que aqueles para uma solução ideal, e os estados-padrão na Convenção II são os mesmos que para uma solução diluída ideal. (*e*) Todos os coeficientes de atividade γ_i tendem a 1 no limite $x_i \rightarrow 1$.

10.2 Para cada uma das grandezas a seguir, indique se seu valor depende ou não da escolha do estado-padrão para *i*: (*a*) μ_i; (*b*) μ_i°; (*c*) γ_i; (*d*) a_i.

10.3 Prove que $0 \leq a_{\mathrm{I},i} \leq 1$. [*Sugestão*: Use (4.90).]

10.4 Justifique a validade das seguintes equações para propriedades molares parciais de soluto no estado-padrão da Convenção II:

$$\bar{V}^\circ_{\mathrm{II},i} = \bar{V}_i^\infty, \quad \bar{H}^\circ_{\mathrm{II},i} = \bar{H}^\infty_{\mathrm{II},i}, \quad \bar{S}^\circ_{\mathrm{II},i} = (\bar{S}_i + R \ln x_i)^\infty$$

onde o sobrescrito infinito denota diluição infinita.

Seção 10.2

10.5 (*a*) Obtenha $\partial/\partial n_i$ de $G^E \equiv G - G^{\mathrm{id}}$ para mostrar que $(\partial G^E/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} = \mu_i - \mu_i^{\mathrm{id}}$. (*b*) Considere o resultado de (*a*) para mostrar que

$$RT \ln \gamma_i = (\partial G^E/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad (10.106)$$

Assim, γ_i pode ser determinado a partir de dados de G^E. (*c*) Para uma solução dos líquidos B e C, o *G^E molar médio* é $G^E_{\mathrm{m}} \equiv G^E/(n_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{C}})$. Diferencie $G^E \equiv (n_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{C}})G^E_{\mathrm{m}}$ com respeito a n_{B} a n_{C} constante e considere $\partial G^E/\partial n_{\mathrm{B}} = (\partial G^E/\partial x_{\mathrm{B}})(\partial x_{\mathrm{B}}/\partial n_{\mathrm{B}})_{n_{\mathrm{C}}}$ para mostrar que

$$RT \ln \gamma_{\mathrm{I,B}} = G^E_{\mathrm{m}} + x_{\mathrm{C}}(\partial G^E_{\mathrm{m}}/\partial x_{\mathrm{B}})_{T,P}$$

Seção 10.3

10.6 Verdadeiro ou falso? (*a*) Para o solvente em uma solução, $\gamma_{\mathrm{II,A}} = \gamma_{\mathrm{I,A}}$. (*b*) Para o solvente em uma solução, $a_{\mathrm{II,A}} = a_{\mathrm{I,A}}$.

10.7 A 35°C, a pressão de vapor do clorofórmio é 295,1 torr e a do etanol (et) é 102,8 torr. Uma solução de clorofórmio-etanol a 35°C com $x^l_{\mathrm{et}} = 0{,}200$ tem uma pressão de vapor de 304,2 torr e uma composição de vapor de $x^v_{\mathrm{et}} = 0{,}138$. (*a*) Calcule γ_{I} e a_{I} para o clorofórmio e para o etanol nessa solução. (*b*) Calcule $\mu_i - \mu_i^*$ para cada um dos componentes dessa solução. (*c*) Calcule ΔG para a mistura de 0,200 mol de etanol líquido e 0,800 mol de clorofórmio líquido a 35°C. (*d*) Calcule $\Delta_{\mathrm{mis}}G$ para a solução ideal correspondente.

10.8 Para soluções de água (w) e H_2O_2 (ph) a 333,15 K, algumas composições de líquido e vapor e as pressões de vapor (totais) são

x^l_{w}	0,100	0,300	0,500	0,700	0,900
x^v_{w}	0,301	0,696	0,888	0,967	0,995
P/kPa	3,00	5,03	8,33	12,86	17,77

As pressões de vapor do líquido puro a 333,15 K são $P^*_{\mathrm{w}} = 19{,}92$ kPa e $P^*_{\mathrm{ph}} = 2{,}35$ kPa. Para uma solução a 333,15 K com $x^l_{\mathrm{w}} = 0{,}300$, calcule (*a*) γ_{I} e a_{I} da água e do H_2O_2; (*b*) a_{II} e γ_{II} da água e do H_2O_2, se o solvente é tomado como água. (*c*) $\Delta_{\mathrm{mis}}G$ para formar 125 g dessa solução a partir de componentes puros a *T* e *P* constantes.

10.9 Os coeficientes de atividade do Zn em soluções de Zn em Hg a 25°C foram determinados por medições de células eletroquímicas. O Hg é tomado como o solvente. Os dados são ajustados por $\gamma_{\mathrm{II,Zn}} = 1 - 3{,}92x_{\mathrm{Zn}}$ para soluções até a saturação. (*a*) Mostre que

$$\ln \gamma_{\mathrm{Hg}} = (2{,}92)^{-1}[3{,}92 \ln(1 - x_{\mathrm{Zn}}) - \ln(1 - 3{,}92x_{\mathrm{Zn}})]$$

para essa faixa de composição. Use uma tabela de integrais. (*b*) Calcule $\gamma_{\mathrm{II,Zn}}$, $a_{\mathrm{II,Zn}}$, γ_{Hg} e a_{Hg} para $x_{\mathrm{Zn}} = 0{,}0400$.

10.10 Considere os dados de coeficientes de atividade na Seção 10.3 para calcular G^E/n em função da composição para soluções de acetona-clorofórmio a 35,2°C, onde *n* é o número total de mols. Compare os resultados com a Fig. 10.3*b*.

10.11 (*a*) Mostre que $\gamma_{\mathrm{II},i} = \gamma_{\mathrm{I},i}/\gamma^\infty_{\mathrm{I},i}$. (*b*) Use o resultado de (*a*) e a Fig. 10.3*a* para determinar a relação entre γ_{II} e γ_{I} para o clorofórmio no solvente acetona a 35,2°C.

10.12 (*a*) Uma certa solução aquosa de sacarose a 25°C tem uma pressão de vapor de 23,34 torr. A pressão de vapor da água a 25°C é 23,76 torr. Determine a atividade do solvente água nessa solução de sacarose. (*b*) Uma solução aquosa de sacarose de 2,00 mol/kg tem uma pressão de vapor de 22,75 torr a 25°C. Determine a atividade e o coeficiente de atividade do solvente água nessa solução.

10.13 Para dois líquidos cujas moléculas têm tamanhos e formas semelhantes, uma aproximação que por vezes funciona é supor que os líquidos formam uma solução simples. Uma **solução simples** de B e C é uma solução na qual os coeficientes de atividade dependem da composição de acordo com

$$RT \ln \gamma_{\mathrm{I,B}} = Wx^2_{\mathrm{C}}, \quad RT \ln \gamma_{\mathrm{I,C}} = Wx^2_{\mathrm{B}}$$

onde *W* é uma função de *T* e *P*, mas não das frações molares. (*a*) Aplique a equação de Gibbs-Duhem para mostrar que, se uma solução de dois componentes tem $RT \ln \gamma_{\mathrm{I,B}} = W(T, P)x^2_{\mathrm{C}}$, então deve ter $RT \ln \gamma_{\mathrm{I,C}} = Wx^2_{\mathrm{B}}$. (*b*) Mostre que para uma solução simples de B + C,

$$G^E = \frac{n_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{C}}}{n_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{C}}}W(T, P)$$

10.14 Suponha que acetona e clorofórmio formem uma solução simples (Probl. 10.13) a 35,2°C. Use o valor de $\gamma_{\mathrm{I}}(\mathrm{CHCl_3})$ em $x(\mathrm{CHCl_3}) = 0$ na Fig. 10.3 para avaliar *W*. Em seguida, calcule γ_{I} para cada componente em $x(\mathrm{CHCl_3}) = 0{,}494$ e compare com os valores experimentais.

10.15 A modelagem exata de coeficientes de atividades em misturas requer uma equação com mais de um parâmetro usado no modelo de solução simples do Problema 10.13. Uma representação amplamente empregada da energia de Gibbs de excesso G^E de uma solução de líquidos B e C é a equação de **Redlich-Kister**

$$\begin{aligned} G^E_{\mathrm{m}} &\equiv G^E/(n_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{C}}) \\ &= x_{\mathrm{B}}x_{\mathrm{C}}RT[A_1 + A_2(x_{\mathrm{B}} - x_{\mathrm{C}}) \\ &\quad + A_3(x_{\mathrm{B}} - x_{\mathrm{C}})^2 + \cdots + A_n(x_{\mathrm{B}} - x_{\mathrm{C}})^{n-1}] \end{aligned}$$

onde os coeficientes *A* são funções de *T* e *P*, e são determinados por ajuste dos dados de G^E ou dados de coeficientes de atividade. Normalmente, três termos entre parênteses são suficientes para dar um ajuste exato aos dados. Observe que a equação de Redlich-Kister não é simétrica em B e C, então, os valores dos coeficien-

tes A dependem de qual líquido chamamos de B. Os coeficientes de atividade são determinados a partir de G^E_m pela utilização da última equação do Problema 10.5. (*a*) Verifique se é usado apenas um dos termos entre parênteses, a equação de Redlich-Kister torna-se o modelo de solução simples do Problema 10.13. (*b*) Se as designações de B e C são trocadas, como são trocados os valores dos coeficientes de A? (*c*) Use a equação do Problema 10.5*c* para mostrar que, se forem usados três termos entre parênteses, a equação de Redlich-Kister dará

$$\ln \gamma_{I,B} = (A_1 + 3A_2 + 5A_3)x_C^2 - (4A_2 + 16A_3)x_C^3 + 12A_3x_C^4$$
$$\ln \gamma_{I,C} = (A_1 - 3A_2 + 5A_3)x_B^2 + (4A_2 - 16A_3)x_B^3 + 12A_3x_B^4$$

10.16 Existem técnicas especiais que permitem a medição rápida e exata dos coeficientes de atividade em diluição infinita $\gamma^\infty_{I,B}$ e $\gamma^\infty_{I,C}$ (onde $\gamma^\infty_{I,B} = \lim_{x_B \to 0}\gamma_{I,B}$) para uma solução de líquidos B e C. Esses dois coeficientes de atividade podem, então, ser empregados para determinar os valores A_1 e A_2 na versão de dois parâmetros da equação de Redlich-Kister (Problema 10.15), permitindo desse modo que coeficientes de atividade sejam estimados na faixa completa de composição. (*a*) Use as equações do Problema 10.15*c* para mostrar que

$$A_1 = \tfrac{1}{2}(\ln \gamma^\infty_{I,B} + \ln \gamma^\infty_{I,C}), \quad A_2 = \tfrac{1}{2}(\ln \gamma^\infty_{I,C} - \ln \gamma^\infty_{I,B})$$

(*b*) Para soluções de CCl_4 e $SiCl_4$ a 50°C, $\gamma^\infty_{I,CCl_4} = 1{,}12_9$, $\gamma^\infty_{I,SiCl_4} = 1{,}14_0$, e a equação de Redlich-Kister de dois parâmetros se ajusta bem. Calcule A_1 e A_2 para essa mistura e preveja os coeficientes de atividade em $x_{SiCl_4} = 0{,}4$.

10.17 (*a*) Alguns coeficientes de atividade em soluções de 1-clorobutano (clb) e heptano (hep) a 323,20 K são

x_{clb}	0,100	0,300	0,500	0,700	0,900
$\gamma_{I,clb}$	1,340	1,169	1,081	1,032	1,004
$\gamma_{I,hep}$	1,005	1,039	1,093	1,173	1,311

Calcule G^E_m para essas cinco soluções. (*b*) Use o Solver de uma planilha eletrônica para ajustar os parâmetros na equação de Redlich-Kister de três parâmetros (Problema 10.15) aos dados desse G^E_m. Tome B como clb. O ajuste é bom? (*c*) Considere os resultados do Problema 10.15 para predizer $\gamma_{I,clb}$ e $\gamma_{I,hep}$ em $x_{clb} = 0$ e $x_{clb} = 0{,}4$.

10.18 Repita o Problema 10.17*b* usando primeiramente a equação de Redlich-Kister de dois parâmetros e, então, a equação de Redlich-Kister de quatro parâmetros. Compare esses ajustes com o ajuste de três parâmetros.

10.19 Considere os dados de γ_I da acetona-clorofórmio do Exemplo 10.1 da Seção 10.3 para calcular valores de G^E_m. Em seguida, use o Solver de uma planilha eletrônica para fazer ajustes de Redlich-Kister de dois, três e quatro parâmetros (Problema 10.15) para G^E_m e comente a respeito da qualidade dos ajustes. Empregue o melhor ajuste para predizer valores de γ^∞_I.

Seção 10.4

10.20 Qual desses coeficientes de atividade devem tender a 1 à medida que a fração molar x_A do solvente tende a 1: $\gamma_{m,i}$, $\gamma_{c,i}$, $\gamma_{II,i}$, $\gamma_{II,A}$?

10.21 Para uma solução de sacarose com 1,50 mol/kg a 25°C em água, o $\gamma_m = 1{,}292$ para o soluto sacarose. Para essa solução, determine γ_{II}, a_{II} e a_m para a sacarose.

10.22 Considere a Eq. (10.27) e as expressões no Problema 10.14 para propriedades de soluto no estado-padrão na Convenção II para derivar as seguintes propriedades no estado-padrão na escala de molalidade de soluto:

$$\bar{V}^\circ_{m,i} = \bar{V}^\infty_i, \quad \bar{H}^\circ_{m,i} = \bar{H}^\infty_i, \quad \bar{S}^\circ_{m,i} = (\bar{S}^\circ_i + R \ln m_i/m^\circ)^\infty$$

10.23 Iguale a expressão (10.31) da escala de concentração para μ_i a (10.24). Então, tome o limite quando $x_A \to 1$ para mostrar que $\mu^\circ_{c,i} = \mu^\circ_{II,i} + RT \ln V^*_{m,A}c^\circ$, onde $V^*_{m,A}$ é o volume molar do solvente. Considere esse resultado para mostrar que $\gamma_{c,i} = (x_i/V^*_{m,A}c_i)\gamma_{II,i} = (\rho_A m_i/c_i)\gamma_{m,i}$, onde ρ_A é a massa específica do solvente puro. Em seguida, mostre que $a_{c,i} = (\rho_A m^\circ/c^\circ)a_{m,i}$. Para a H_2O a 25°C e 1 bar, $\rho_A = 0{,}997$ kg/dm³; então, aqui, $a_{c,i} = 0{,}997a_{m,i}$.

Seção 10.5

10.24 Para cada um desses eletrólitos, dê os valores de ν_+, ν_-, z_+ e z_-: (*a*) KCl; (*b*) $MgCl_2$; (*c*) $MgSO_4$; (*d*) $Ca_3(PO_4)_2$. (*e*) Quais desses eletrólitos de (*a*) a (*d*) são eletrólitos 1:1?

10.25 Escreva a expressão de $\gamma_\pm$ em termos de γ_+ e γ_- para cada um dos eletrólitos do Problema 10.24.

10.26 Expresse μ_i do $ZnCl_2$ em termos de μ_+ e μ_-.

10.27 Calcule $\nu_\pm$ para cada um dos eletrólitos no Problema 10.24.

10.28 Mostre que se $\nu_+ = \nu_-$, então $\nu_\pm = \nu_+ = \nu_-$.

10.29 Expresse a_i para o $MgCl_2(aq)$ em termos de m_i.

Seção 10.6

10.30 A 25°C, a pressão de vapor de uma solução 4,800 mol/kg de KCl em água é 20,02 torr. A pressão de vapor da água pura a 25°C é 23,76 torr. Para o solvente nessa solução de KCl, determine (*a*) ϕ; (*b*) γ_A e a_A, se x_A é calculado utilizando H_2O, $K^+(aq)$ e $Cl^-(aq)$ como os constituintes da solução; (*c*) γ_A e a_A, se x_A é calculado usando H_2O e KCl(*aq*) como os constituintes da solução.

10.31 O *coeficiente osmótico prático* (*do solvente*) para uma solução de um eletrólito forte é definido como

$$\phi \equiv -\frac{\ln a_A}{M_A \nu m_i} = \frac{\mu^*_A - \mu_A}{RTM_A \nu m_i} \qquad (10.107)$$

onde $\nu \equiv \nu_+ + \nu_-$, m_i é a molalidade estequiométrica (10.48) do eletrólito, M_A é a massa molar do solvente, a_A é a atividade do solvente na escala de fração molar e $\mu_A = \mu^*_A + RT \ln a_A$ foi utilizado. Mostre que

$$\phi = \frac{1}{M_A \nu m_i} \ln \frac{P^*_A}{P_A}$$

onde se supõe um vapor ideal. Assim, ϕ pode ser determinado a partir de medições da pressão de vapor.

10.32 (*a*) Use (10.107) no Problema 10.31 e (10.51) na equação de Gibbs-Duhem (10.55) para mostrar que

$$d \ln \gamma_\pm = d\phi + [(\phi - 1)/m_i]\, dm_i \quad T, P \text{ constantes}$$

(*b*) Considere (10.107), (10.39), (8.36) e (10.48) para mostrar que

$\phi \to 1$ à medida que $x_A \to 1$. (*c*) Mostre que a integração do resultado de (*a*) dá

$$\ln \gamma_\pm(m) = \phi(m) - 1 + \int_0^m \frac{\phi(m_i) - 1}{m_i}\, dm_i \quad T, P \text{ constantes} \qquad (10.108)$$

Podem ser determinados valores de ϕ a partir de pressões de vapor (Problema 10.31), e (10.108), então, permite que $\gamma_\pm$ seja determinado. O infinito no integrando em (10.108) pode ser evitado conforme demonstrado no Problema 10.33.

10.33 A teoria de Debye-Hückel mostra que, em diluições muito altas do eletrólito *i*, $\phi - 1 \propto m_i^{1/2}$ (*McGlashan*, seção 20.4); então, o integrando em (10.108) no Problema 10.32 torna-se infinito à medida que $m_i \to 0$ e a integral fica difícil de calcular graficamente. Mostre que se definimos $w_i \equiv m_i^{1/2}$, então essa integral fica $2\int_0^{w^2} [(\phi - 1)/w_i]dw_i$. Como $\phi - 1 \propto w_i$, não há infinito.

10.34 Para uma solução de um não eletrólito único *i*, o coeficiente osmótico prático ϕ é definido pela Eq. (10.107) do Problema 10.31 com ν fixado igual a 1, e a Eq. (10.108) do Problema 10.32 é válida se $\gamma_\pm$ é substituído por $\gamma_{m,i}$. Um tratamento da mecânica estatística de soluções de não eletrólito mostra que $\phi = 1 + c_1 m_i + c_2 m_i^2 + \circ$ [Pitzer(1995), p. 250], onde os *c* são funções de *T* e *P*. Portanto, a diluições altas, $\phi - 1$ é proporcional a m_i e o integrando em (10.108) permanece finito à medida que $m_i \to 0$ para um não eletrólito, ao contrário do integrando em (10.23). Robinson e Stroke utilizaram dados de pressão de vapor para observar que os coeficientes osmóticos práticos em soluções aquosas de sacarose a 25°C obedecem à relação

$$\phi = 1 + am/m^\circ + b(m/m^\circ)^2 + c(m/m^\circ)^3 + d(m/m^\circ)^4$$

onde $a = 0{,}07028$, $b = 0{,}01847$, $c = -0{,}004045$, $d = 0{,}000228$, *m* é a molalidade da sacarose e $m^\circ = 1$ mol/kg. (*a*) Utilize (10.108) com $\gamma_\pm$ substituído por $\gamma_{m,i}$ para mostrar que, para a sacarose,

$$\ln \gamma_m = 2am/m^\circ + \tfrac{3}{2}b(m/m^\circ)^2 + \tfrac{4}{3}c(m/m^\circ)^3 + \tfrac{5}{4}d(m/m^\circ)^4$$

(*b*) Calcule γ_m e γ_{II} para a sacarose em uma solução aquosa 6,00 mol/kg a 25°C.

Seção 10.7

10.35 Calcule a força iônica I_m em uma solução que contém 0,0100 mol de KCl, 0,0050 mol de $MgCl_2$, 0,0020 mol de $MgSO_4$ e 100 g de H_2O.

10.36 Para uma solução de um único eletrólito forte, mostre que $I_m = \frac{1}{2}z_+|z_-|\nu m_i$.

10.37 Considere a equação de Davies para calcular (*a*) $\gamma_\pm$ para 0,02 mol/kg de $CaCl_2(aq)$ a 25°C; (*b*) $\gamma_\pm$ para o $CaCl_2$ em uma solução aquosa a 25°C que tem molalidade do $CaCl_2$ de 0,02 mol/kg, molalidade do $CuSO_4$ de 0,01 mol/kg e molalidade do $Al(NO_3)_3$ 0,005 mol/kg; (*c*) γ_+ e γ_- para a solução da parte (*a*).

10.38 (*a*) Para uma solução 0,001 mol/kg de $CaCl_2(aq)$ a 25°C, qual valor de *a* na equação de Debye-Hückel (10.64) é necessário para concordar com o $\gamma_\pm$ experimental da Tabela 10.2? (*b*) Utilize o valor de *a* da parte (*a*) e a Eq. (10.64) para estimar o $\gamma_\pm$ de 0,01 mol/kg de $CaCl_2(aq)$ a 25°C.

10.39 Calcule o $\gamma_\pm$ em uma solução 0,0200 mol/kg de HCl em CH_3OH a 25°C e 1 atm. Para o CH_3OH a 25°C e 1 atm, a constante dielétrica é 32,6 e a massa específica é 0,787 g/cm³. Suponha $a = 3$ Å.

10.40 Para uma solução aquosa a 25°C de um eletrólito forte único, a equação de Meissner é

$$\log_{10} \gamma_\pm = -0{,}5107 z_+ |z_-| \frac{I^{1/2}}{1 + cI^{1/2}} + z_+|z_-| \log_{10}[1 - b + b(1 + 0{,}1I)^q]$$

$$b \equiv 0{,}75 - 0{,}065q, \qquad c \equiv 1 + 0{,}055qe^{-0{,}023I^3}$$

onde $I \equiv I_m/m^\circ$. Para o $Na_2SO_4(aq)$, $q = -0{,}19$. Calcule o $\gamma_\pm$ do $Na_2SO_4(aq)$ previsto por Meissner em 0,1 mol/kg e 1 mol/kg e compare com os valores da Tabela 10.2.

10.41 Para os dados da Tabela 10.2 para o $CaCl_2(aq)$: (*a*) use o $\gamma_\pm$ de 0,1 mol/kg e o Solver de uma planilha eletrônica para determinar o *q* de Meissner. (*q* pode ser positivo ou negativo e uma primeira estimativa razoável para *q* é 0.) Então, preveja $\gamma_\pm$ a 5 mol/kg e a 10 mol/kg e compare com os valores experimentais; (*b*) determine *q* por ajuste das cinco molalidades mais baixas usando o Solver e, em seguida, preveja os valores para 5 mol/kg e 10 mol/kg.

Seção 10.8

10.42 A partir de (10.77), mostre que $\gamma_\pm^\dagger = \alpha\gamma_\pm$, se $\nu_+ = \nu_-$.

10.43 Verifique as Eqs. (10.76) e (10.77) para μ_i e $\gamma_\pm^\dagger$.

10.44 Verifique se $\gamma_\pm^\dagger = (m_+/m_+^\infty)^{\nu_+/\nu}(m_-/m_-^\infty)^{\nu_-/\nu}\gamma_\pm$, onde $m_+^\infty \equiv \nu_+ m_i$ e $m_-^\infty \equiv \nu_- m_i$ são as molalidades máximas possíveis do cátion e ânion e ocorrem no limite de diluição infinita, onde não existe qualquer emparelhamento de íons e $\alpha = 1$. (A partir desse resultado, segue que $\gamma_\pm^\dagger \le \gamma_\pm$.)

10.45 Começando com $G = n_A\mu_A + n_+\mu_+ + n_-\mu_- + n_{PI}\mu_{PI}$, obtenha a Eq. (10.54) para uma solução de eletrólitos.

10.46 Para o $Pb(NO_3)_2$, a fração de íons Pb^{2+} que se associam com íons NO_3^- formando pares de íons é conhecida como $1 - \alpha = 0{,}43$ em uma solução aquosa 0,100 mol/kg a 25°C. (*a*) Calcule o I_m dessa solução. Observe que o par de íons tem carga. (*b*) Considere a equação de Davies para calcular $\gamma_\pm$ para essa solução. Então, calcule $\gamma_\pm^\dagger$. O $\gamma_\pm^\dagger$ experimental é 0,395.

10.47 Empregue a Fig. 13.24 para decidir se o emparelhamento de íons aumentará ou diminuirá em água à medida que *T* aumenta.

Seção 10.9

10.48 Use (10.83) e os resultados de $\Delta_f G^\circ$ e $\Delta_f H^\circ$ do exemplo da Seção 10.9 para determinar $\bar{S}^\circ_{298}$ (sacarose, *aq*).

10.49 Utilize os dados do Apêndice para determinar ΔG°_{298}, ΔH°_{298} e ΔS°_{298} para (*a*) $H^+(aq) + OH^-(aq) \to H_2O(l)$; (*b*) $CO_3^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \to H_2O(l) + CO_2(g)$.

10.50 (*a*) Utilize os dados do Apêndice para determinar $\Delta_f G^\circ$, $\Delta_f H^\circ$ e $\bar{S}^\circ$ a 25°C para o $Cu(NO_3)_2(aq)$. (*b*) Considere os dados do Apêndice para determinar ΔH°_{298} para $NaCl(s) \to NaCl(aq)$.

10.51 As tabelas do NBS dão $\Delta_f G^\circ_{298} = -1010{,}61$ kJ/mol para o $NaSO_4^-(aq)$. Com a ajuda dos dados do Apêndice, determine ΔG°_{298} para a reação de formação de par de íons $Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \to NaSO_4^-(aq)$.

10.52 As tabelas do NBS (Seção 5.9) listam os seguintes valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$: −108,74 kJ/mol para o NO_3^- e −111,25 kJ/mol para o $HNO_3(ai)$. Sem olhar nenhum dado explique por que pelo menos um desses números deve estar errado.

10.53 Determine o valor convencional de $\bar{S}_i^\circ$ do $H_3O^+(aq)$ a 25°C. (*Sugestão*: Considere as duas formas equivalentes de escrever a ionização da água: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ e $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$.)

10.54 Obtenha as Eqs. (10.92) e (10.93).

10.55 (*a*) A solubilidade do $O_2(g)$ em água a 15°C e 1 bar de pressão de O_2 sobre a solução é 1,26 mmol por quilograma de água. Determine $\Delta_f G^\circ_{298}$ para o O_2 em água. É usado o estado-padrão na escala de molalidade para o soluto O_2. (*b*) Considere uma constante da lei de Henry do C_2H_6 na Seção 9.8 para determinar $\Delta_f G^\circ_{298}$ para o $C_2H_6(aq)$.

10.56 Obtenha as seguintes equações para as propriedades molares parciais de um soluto em uma solução de não eletrólitos:

$$\bar{S}_i = \bar{S}^\circ_{m,i} - R\ln(\gamma_{m,i} m_i/m^\circ) - RT(\partial \ln \gamma_{m,i}/\partial T)_{P,n_j}$$

$$\bar{V}_i = \bar{V}^\circ_{m,i} + RT(\partial \ln \gamma_{m,i}/\partial P)_{T,n_j}$$

$$\bar{H}_i = \bar{H}^\circ_{m,i} - RT^2(\partial \ln \gamma_{m,i}/\partial T)_{P,n_j}$$

10.57 Medições feitas em pilhas eletroquímicas (Seção 13.9) dão para o HCl(*aq*) que $\Delta_f G^\circ_{298} = -131{,}23$ kJ/mol e $\Delta_f H^\circ_{298} = -167{,}16$ kJ/mol. Considere esses dados, os dados de entropia do Apêndice para o $H_2(g)$ e $Cl_2(g)$ e as convenções do $H^+(aq)$ para determinar $\Delta_f G^\circ_{298}$, $\Delta_f H^\circ_{298}$ e $\bar{S}^\circ_{298}$ do $Cl^-(aq)$. Comece com a Eq. (10.91).

10.58 A 25°C e 1 bar, o calor diferencial de solução do KCl em água à diluição infinita é 17,22 kJ/mol. Uma solução aquosa saturada de KCl a 25°C tem molalidade do KCl de 4,82 mol/kg e coeficiente de atividade $\gamma_\pm = 0{,}588$. Para o KCl(*s*) puro a 25°C, $\Delta_f G^\circ = -409{,}14$ kJ/mol, $\Delta_f H^\circ = -436{,}75$ kJ/mol, e $\bar{S}^\circ = 82{,}59$ J/(mol K). Determine $\Delta_f G^\circ_{298}$, $\Delta_f H^\circ_{298}$ e $\bar{S}^\circ_{298}$ para o $K^+(aq)$ usando esses dados e os resultados encontrados para o $Cl^-(aq)$ no Problema 10.57.

10.59 Para que íons em solução aquosa você esperaria que $\bar{S}_i^\circ$ aumentasse ou diminuísse à medida que o valor absoluto $|z_i|$ da carga iônica aumenta? Explique sua resposta. Verifique sua resposta por consulta aos dados do Apêndice.

Seção 10.10

10.60 (*a*) Para um gás puro que obedece à equação de virial (8.5), obtenha (10.105) para ln ϕ. (*b*) Use (8.6) e (8.9) para mostrar que, para um gás de van der Waals,

$$\ln \phi = \frac{bRT - a}{R^2T^2}P + \frac{2abRT - a^2}{2R^4T^4}P^2 + \cdots$$

10.61 (*a*) Para o CO_2, a temperatura e a pressão críticas são 304,2 K e 72,8 atm. Suponha que o CO_2 obedeça à equação de van der Waals e empregue o resultado do Problema 10.60*b* para estimar ϕ para o CO_2 a 1,00 atm e 75°C e a 25,0 atm e 75°C. Compare com os valores experimentais 0,9969 a 1 atm e 0,92 a 25 atm. (*b*) Empregue a regra de Lewis-Randall para estimar a fugacidade e o coeficiente de fugacidade do CO_2 em uma mistura de 1,00 mol de CO_2 e 9,00 mol de O_2 a 75°C e 25,0 atm.

10.62 Para um gás puro, mostre que $\ln \phi = (G_m - G_m^{id})/RT$, onde G_m^{id} é a energia de Gibbs molar do gás ideal correspondente aos mesmos valores de T e P.

10.63 (*a*) Calcule ΔG quando 1,000 mol de um gás ideal a 0°C é isotermicamente comprimido de 1,000 para 1000 atm. (*b*) Para o N_2 a 0°C, $\phi = 1{,}84$ a 1000 atm e $\phi = 0{,}9996$ a 1 atm. Calcule ΔG quando 1,000 mol de N_2 é isotermicamente comprimido de 1,000 para 1000 atm a 0°C.

10.64 Para o CH_4 a –50°C, os valores de V_m medidos como uma função de P são

V_m/(cm³/mol)	3577	1745	828	365
P/atm	5	10	20	40
V_m/(cm³/mol)	206	127,0	90,1	75,4
P/atm	60	80	100	120

(*a*) Utilize um gráfico para determinar a fugacidade e o coeficiente de fugacidade do CH_4 a –50°C e 120 atm. Observe no Problema 8.38 que $V_m - RT/P$ não tende a zero à medida que a pressão do gás tende a zero. (*b*) Dê o valor do segundo coeficiente do virial B para o CH_4 a –50°C. (*c*) Em vez de usar um gráfico, responda a parte (*a*) usando o Solver para ajustar os dados com a Eq. (8.5) e determinar $B^\dagger$, $C^\dagger$ e $D^\dagger$; então, use (10.105).

10.65 (*a*) Use a equação da lei dos estados correspondentes no Problema 8.22 e na Tabela 8.1 para estimar o segundo coeficiente do virial B para o N_2 a 0°C. (*b*) Use a Eq. (10.105) com termos após $B^\dagger P$ omitidos para estimar ϕ a 0°C para o N_2 para $P = 1{,}00$ atm e para $P = 25$ atm. Compare com os valores experimentais 0,99955 a 1 atm e 0,9895 a 25 atm.

10.66 Uma mistura líquida de tetracloreto de carbono (car) e clorofórmio (cl) a 40,0° com $x_{cl} = 0{,}5242$ tem uma pressão de vapor de 301,84 torr e tem composição de fase vapor $x^v_{cl} = 0{,}6456$. As pressões de vapor do líquido puro a 40°C são $P_{cl} = 360{,}51$ torr e $P_{car} = 213{,}34$ torr. Os coeficientes do segundo virial dos gases puros a 40°C são $B_{cl} = -1040$ cm³/mol e $B_{car} = -1464$ cm³/mol. (*a*) Use a regra de Lewis-Randall e a Eq. (10.105) com os termos após $B^\dagger P$ omitidos para estimar a fugacidade e os coeficientes de fugacidade ϕ_{cl} e ϕ_{car} na mistura de vapor saturada e nos vapores saturados puros. (*b*) Calcule os coeficientes de atividade $\gamma_{I,cl}$ e $\gamma_{I,car}$ na mistura líquida utilizando os coeficientes de fugacidade encontrados em (*a*). (*c*) Calcule os coeficientes de atividade $\gamma_{I,cl}$ e $\gamma_{I,car}$ supondo que mistura de vapor e vapores puros sejam ideais.

Aspectos Gerais

10.67 Verifique se a expressões para os potenciais químicos de solução ideal em (9.42) obedecem à equação de Gibbs-Duhem (10.18).

10.68 Para uma solução 1,0 mol/dm³ de NaCl(*aq*), considere que os íons estão uniformemente distribuídos no espaço e calcule a distância média entre os centros dos íons vizinhos mais próximos. (Veja o Problema 2.55.)

10.69 Suponha que as moléculas A e B tenham tamanhos e formas semelhantes e que as atrações intermoleculares A-A e B-B sejam mais fortes que as atrações A-B. Enuncie se cada uma das seguintes propriedades para uma solução de A + B tem ou não probabilidade de ser maior ou menor que a propriedade correspondente para uma solução ideal. (*a*) $\Delta_{mis}H$; (*b*) $\Delta_{mis}S$; (*c*) $\Delta_{mis}G$.

10.70 Responda ao seguinte sem olhar quaisquer fórmulas. Para uma solução de eletrólitos diluída com $\gamma_\pm < 1$, você esperaria que $\gamma_\pm$ aumentasse ou diminuísse (*a*) se a carga iônica z_+ crescesse; (*b*)

se o diâmetro iônico a aumentasse; (*c*) se a força iônica I_m aumentasse; (*d*) se a constante dielétrica do solvente aumentasse; (*e*) se a temperatura aumentasse. Explique cada uma das suas respostas.

10.71 (*a*) Utilize (10.51) para μ_i para mostrar que, para um soluto eletrolítico i em uma solução em equilíbrio com o vapor (suposto como ideal), a equação correspondente à lei de Henry (9.63) é

$$P_i = K_i(\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m^\circ)^\nu$$

onde K_i é definido como em (9.62), exceto que μ_i° é substituído por $\mu_{m,i}^\circ$. Mostre que para o HCl(*aq*), essa equação se torna $P_i = K_i(\gamma_\pm m_i/m^\circ)^2$. (*b*) Utilize os dados na Tabela 10.2 e no Apêndice para determinar a pressão parcial do HCl em equilíbrio com uma solução 0,10 mol/kg de HCl(*aq*) a 25°C.

10.72 Para uma solução de etanol (E) em água (W), indique se cada um dos coeficientes de atividade a seguir é ou não igual a 1, se a água é considerada o solvente sempre que um solvente tem de ser especificado. (*a*) $\gamma_{I,W}$, $\gamma_{I,E}$, $\gamma_{II,W}$, $\gamma_{II,E}$ e $\gamma_{m,E}$, cada qual avaliado no limite $x_W \to 1$; (*b*) os coeficientes de atividade de (*a*) avaliados no limite $x_E \to 1$.

10.73 Verdadeiro ou falso? (*a*) Quando o componente de uma solução está em seu estado-padrão, sua atividade é 1. (*b*) Se o componente de uma solução tem sua atividade igual a 1, o componente tem de estar em seu estado-padrão. (*c*) A atividade a_i nunca é negativa. (*d*) Os coeficientes de atividade nunca são negativos. (*e*) $\gamma_\pm = (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$. (*f*) ΔS_{298}° para dissolver um sal em água sempre é positivo.

CAPÍTULO

11 Equilíbrio Químico em Sistemas Não Ideais

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

Como se indicou no início do Capítulo 6, os cálculos de equilíbrio químico têm importantes aplicações na indústria, no estudo do meio ambiente, na bioquímica e na geoquímica. O Capítulo 6 trata do equilíbrio químico em reações envolvendo gases ideais, e na Seção 9.8 mencionamos o equilíbrio em soluções diluídas ideais. Os equilíbrios em soluções aquosas comumente envolvem espécies iônicas, para as quais a aproximação de solução diluída ideal não é boa. Algumas reações em fase gasosa, importantes para a indústria, são realizadas em altas pressões, em que os gases estão longe da idealidade. Consequentemente, é essencial conhecer como calcular composições de equilíbrio em sistemas não ideais, que é do que trata o Capítulo 11.

11.1 A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Para a reação química $0 \rightleftharpoons \Sigma_i \nu_i A_i$ com coeficientes estequiométricos ν_i, a condição de equilíbrio químico é $\Sigma_i \nu_i \mu_{i,eq} = 0$ [Eq. (4.98)], onde $\mu_{i,eq}$ é o valor do potencial químico (energia de Gibbs molar parcial) da i-ésima espécie no equilíbrio.

Para obter uma expressão adequada para μ_i, escolhemos um estado-padrão para cada espécie i e definimos a **atividade** a_i de i na mistura de reação como

$$a_i \equiv e^{(\mu_i - \mu_i^\circ)/RT} \tag{11.1}$$

onde μ_i é o potencial químico de i na mistura de reação e μ_i° é seu potencial químico padrão. A atividade a_i depende da escolha do estado-padrão e não tem nenhum significado se esse estado não é especificado. De acordo com (11.1), a_i depende das mesmas variáveis que μ_i. A atividade a_i é uma propriedade intensiva adimensional. A comparação de (11.1) com (10.3) e (10.94) mostra que a_i em (11.1) é o que previamente definimos como a atividade de um componente em uma mistura sólida, líquida ou gasosa. A Tabela 11.1, na Seção 11.8, resume a escolha dos estados-padrão. Obtendo o logaritmo em ambos os lados de (11.1), temos

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \tag{11.2*}$$

A substituição de (11.2) na condição de equilíbrio $\Sigma_i \nu_i \mu_{i,eq} = 0$ dá

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_{i,eq} = 0 \tag{11.3}$$

onde $a_{i,eq}$ é o valor da atividade a_i no equilíbrio. O primeiro somatório nessa equação é definido como sendo ΔG°, o **variação da energia de Gibbs padrão** da reação (todos os reagentes e produtos em seus estados-padrão). Temos que $\Sigma_i \nu_i \ln a_{i,eq} = \Sigma_i \ln (a_{i,eq})^{\nu_i} = \ln \Pi_i (a_{i,eq})^{\nu_i}$; [Eqs. (1.70) e (1.69)], de modo que (11.3) se converte em

$$\Delta G^\circ + RT \ln \prod_i (a_{i,eq})^{\nu_i} = 0$$

Definindo K° como o produtório nessa última equação, temos:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \tag{11.4*}$$

$$\Delta G^\circ \equiv \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \tag{11.5*}$$

$$K^\circ \equiv \prod_i (a_{i,eq})^{\nu_i} \tag{11.6*}$$

(Talvez um símbolo melhor para $\Sigma_i \nu_i \mu_i^\circ$ fosse $\Delta\mu^\circ$, mas ΔG° é o símbolo normalmente usado.)

K° é denominado de **constante de equilíbrio-padrão**, **constante de equilíbrio da atividade** ou simplesmente **constante de equilíbrio**. Os estados-padrão são sempre escolhidos de modo que μ_i° dependa no máximo de T e de P. (Para os gases, μ_i° depende somente de T.) Logo, ΔG° depende no máximo de T e de P, e K°, que é igual a $\exp(-\Delta G^\circ/RT)$, depende no máximo de T e de P, e não das frações molares. Assim, "resolvemos" o problema do equilíbrio químico em um sistema arbitrário. A posição do equilíbrio ocorre quando as atividades são tais que $\Pi_i (a_i)^{\nu_i}$ é igual à constante de equilíbrio K°, em que K° é determinada a partir de (11.4) como $\exp(-\Delta G^\circ/RT)$. Para resolver o problema em um sentido prático, temos que expressar as atividades em termos de grandezas mensuráveis experimentalmente.

11.2 EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÕES DE NÃO ELETRÓLITOS

Para aplicar os resultados da última seção a soluções de não eletrólitos, escolhemos uma das convenções do Capítulo 10 e introduzimos as expressões apropriadas das atividades a_i na constante de equilíbrio K° dada por (11.6).

Frequentemente, um dos componentes da solução é considerado como solvente. Para o solvente, usamos a escala de fração molar [Eq. (10.30)]. Para os solutos, podemos usar a escala de fração molar, a escala de molalidade ou a escala de concentração molar.

Se a escala de fração molar é usada para os solutos, a atividade $a_{x,i}$ do componente i é $a_{x,i} = \gamma_{\text{II},i} x_i$ [Eq. (10.5)], onde γ_{II} representa o coeficiente de atividade segundo a Convenção II (Seção 10.1), ou seja, tende a 1 em diluição infinita. O subscrito x em a nos faz lembrar que a atividade depende da escala usada. A constante de equilíbrio K° na Eq. (11.6) se transforma então em $K_x = \Pi_i (\gamma_{\text{II},i} x_i)^{\nu_i}$, no qual o subscrito em K indica o uso da escala de fração molar e o subscrito eq foi omitido para simplificar. As Eqs. (11.4) e (11.5) se convertem em $\Delta G_x^\circ \equiv \Sigma_i \nu_i \mu_{\text{II},i}^\circ = -RT \ln K_x$.

Dados termodinâmicos para espécies em solução aquosa são geralmente tabelados para o estado-padrão na escala de molalidade. Portanto, é mais frequente o uso da escala de molalidade para os solutos. A partir de (10.32), a atividade $a_{m,i}$ do soluto i na escala de molalidade é $a_{m,i} = \gamma_{m,i} m_i/m^\circ$ ($i \neq$ A, onde A é o solvente), em que a molalidade do estado-padrão m° é igual a 1 mol/kg. A constante de equilíbrio (11.6) se converte em

$$K_m^\circ = (\gamma_{x,\text{A}} x_\text{A})^{\nu_\text{A}} \prod_{i \neq \text{A}} (\gamma_{m,i} m_i/m^\circ)^{\nu_i} \tag{11.7}$$

O grau sobrescrito em K indica que se trata de uma constante de equilíbrio adimensional. A escala de fração molar é reservada para o solvente A, de modo que a atividade do solvente em (11.7) tem uma forma diferente das atividades dos solutos. O coeficiente estequiométrico ν_A do solvente é zero se o solvente não participa na reação química. Se a solução é diluída, tanto x_A como $\gamma_{x,\text{A}}$ estão muito próximos de 1 e é uma boa aproximação omitir o fator $(\gamma_{x,\text{A}} x_\text{A})^{\nu_\text{A}}$ de K_m°. Para a escala de molalidade, (11.4) e (11.5) se convertem em

$$\Delta G_m^\circ = -RT \ln K_m^\circ \tag{11.8}$$

$$\Delta G_m^\circ \equiv \nu_\text{A} \mu_{x,\text{A}}^\circ + \sum_{i \neq \text{A}} \nu_i \mu_{m,i}^\circ \tag{11.9}$$

Observe que o μ° do solvente não pode ser omitido em ΔG_m° (a menos que $\nu_\text{A} = 0$), mesmo que a solução seja muito diluída.

A escala de concentração molar é ocasionalmente empregada para as atividades do soluto. Nesse caso, $a_{c,i} = \gamma_{c,i} c_i/c^\circ$ [Eq. (10.32)]. As equações para K_c° e ΔG_c° são iguais às de (11.7) a (11.9), exceto que a letra m é substituída por c em todos os casos.

K_x, K_c° e K_m° têm valores diferentes para a mesma reação. Da mesma maneira, ΔG_x°, ΔG_c° e ΔG_m° diferem para uma mesma reação, pois o valor da propriedade do estado-padrão μ_i° depende da escolha do estado-padrão para o componente i. Assim, ao usar os dados de energia livre de Gibbs para calcular composições de equilíbrio, temos que ter clareza de que a escolha do estado-padrão é para os dados tabelados.

Para aplicar as expressões anteriores e calcular as composições de equilíbrio, usamos os procedimentos discutidos no Capítulo 10 para determinar os coeficientes de atividade. Se a solução de não eletrólito é diluída, podemos fazer a aproximação de considerar os coeficientes de atividade iguais a 1. Nesse caso, a constante de equilíbrio K_x se reduz então à expressão $K_x = \Pi_i (x_{i,eq})^{\nu_i}$ para soluções diluídas ideais (Seção 9.8).

Uma vez que $\mu^\circ_{m,i}$ para o soluto i depende de qual seja o solvente, a constante de equilíbrio K°_m para uma determinada reação é diferente em solventes distintos. Os coeficientes de atividade também são diferentes em solventes distintos devido às diferentes interações moleculares. Assim, grandezas de equilíbrio são diferentes em solventes distintos.

11.3 EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÕES DE ELETRÓLITOS

Os equilíbrios em solução mais comumente estudados são os equilíbrios iônicos em soluções aquosas. Os equilíbrios iônicos são importantes tanto em química inorgânica como em bioquímica. Na maioria das reações de importância biológica, pelo menos algumas das espécies envolvidas são íons. Alguns exemplos são os fosfatos orgânicos (tais como o trifosfato de adenosina, ATP) e os ânions de certos ácidos (como o ácido cítrico) envolvidos em transformações metabólicas de energia; íons inorgânicos como o H_3O^+ e o Mg^{2+} participam em muitas reações bioquímicas.

Como os dados termodinâmicos para espécies iônicas estão geralmente tabelados para o estado-padrão na escala de molalidade, utilizaremos a constante de equilíbrio na escala de molalidade K°_m, dada pela Eq. (11.7), para eletrólitos.

Muitas reações iônicas em solução são reações ácido-base. Vamos adotar a definição de Brønsted de um **ácido** como um doador de prótons e uma **base** como um aceptor de prótons.

A molécula de água é *anfótera*, o que significa que a água pode atuar tanto como um ácido como uma base. Na água líquida pura e em soluções aquosas, ocorre a seguinte reação de ionização em uma pequena extensão:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (11.10)$$

Para (11.10), a constante de equilíbrio de atividade (11.6) é

$$K^\circ_w = \frac{a(H_3O^+)a(OH^-)}{[a(H_2O)]^2} \qquad (11.11)$$

onde o subscrito w (para a água) é tradicional. O estado-padrão do solvente H_2O é a água pura, de modo que $a(H_2O) = 1$ para H_2O pura [Eq. (11.1)]. Em soluções aquosas, $a(H_2O) = \gamma_x(H_2O)x(H_2O)$. Para soluções aquosas *diluídas*, a fração molar $x(H_2O)$ é próxima a 1, e (uma vez que H_2O é uma espécie sem carga) $\gamma_x(H_2O)$ é próximo a 1. Portanto, normalmente fazemos a aproximação de considerar $a(H_2O)$ como sendo 1 em soluções aquosas diluídas. O emprego de $a(H_2O) \approx 1$ e $a_i = \gamma_i m_i/m^\circ$ [Eq. (10.32)] para cada íon, dá

$$K^\circ_w = a(H_3O^+)a(OH^-) = [\gamma(H_3O^+)m(H_3O^+)/m^\circ][\gamma(OH^-)m(OH^-)/m^\circ]$$

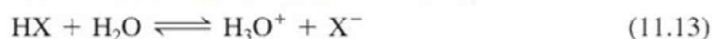
onde $m^\circ \equiv 1$ mol/kg e onde o subscrito m foi omitido de γ. *Todos os coeficientes de atividade sem subscritos nesta seção estão na escala de molalidade*. Essa expressão difere de (11.7) pela omissão da atividade do solvente. O coeficiente de atividade iônica médio $\gamma_\pm$ é definido por $(\gamma_\pm)^{\nu_+ + \nu_-} = (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$[Eq. (10.43)]. Para a ionização da água, $\nu_+ = 1 = \nu_-$, $\gamma^2_\pm = \gamma_+\gamma_-$, e K°_w fica igual a

$$K^\circ_w = \gamma^2_\pm m(H_3O^+)m(OH^-)/(m^\circ)^2 \text{ solução aquosa diluída} \qquad \mathbf{(11.12)^*}$$

Experimentalmente (Problema 13.50) se obtém $1{,}00 \times 10^{-14}$ para K°_w a 25°C e 1 atm. Fazendo a aproximação de que $\gamma_\pm = 1$ em água pura, obtemos $m(H_3O^+) = m(OH^-) = 1{,}00 \times 10^{-7}$ mol/kg em água pura a 25°C. Isso dá uma força iônica $I_m = 1{,}00 \times 10^{-7}$ mol/kg. A equação de Davies (10.68) então dá $\gamma_\pm = 0{,}9996$ em água pura, que é praticamente igual a 1. Logo, as molalidades do H_3O^+ e do OH^- são, com muito boa aproximação, iguais a $1{,}00 \times 10^{-7}$ mol/kg em água pura a 25°C. Em uma solução aquosa que não está tão extremamente diluída, $\gamma_\pm$ em (11.12) provavelmente não será próximo a 1.

Como $\mu°$ para cada espécie em solução depende da pressão, $\Delta G°$ da reação depende da pressão e a constante de equilíbrio da reação em solução também depende da pressão. Entretanto, essa dependência é pequena. Normalmente, as constantes de equilíbrio em solução são determinadas para P próxima a 1 bar, e esse é o valor de P que é considerado ao longo desta seção.

A seguir consideramos a ionização de um ácido fraco HX em solução aquosa. A reação de ionização e a constante de equilíbrio na escala de molalidade (11.7) são

$$HX + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^- \tag{11.13}$$

$$K_a^\circ = \frac{[\gamma(H_3O^+)m(H_3O^+)/m^\circ][\gamma(X^-)m(X^-)/m^\circ]}{\gamma(HX)m(HX)/m^\circ} \tag{11.14}$$

onde o subscrito a (de ácido) é tradicional, e onde a atividade do solvente (H_2O) é considerada de forma aproximada como sendo 1 em soluções diluídas. A Figura 11.1 representa graficamente K_a° a 25°C e 1 bar para alguns ácidos em água. Na maioria dos casos, a molalidade de HX é muito baixa, e é uma boa aproximação considerar $\gamma = 1$ para a espécie não carregada HX. Entretanto, embora as molalidades de X^- e H_3O^+ sejam normalmente muito menores que a molalidade de HX, não podemos considerar $\gamma = 1$ para esses íons. O valor de γ para um íon se desvia consideravelmente de 1 mesmo em soluções muito diluídas. Utilizando (10.43) para introduzir $\gamma_\pm$, temos que

$$K_a = \frac{\gamma_\pm^2 m(H_3O^+)m(X^-)}{m(HX)} \qquad \text{solução diluída} \tag{11.15}$$

onde $\gamma_\pm$ é para o par de íons H_3O^+ e X^- e difere do $\gamma_\pm$ em (11.12). Em (11.15) foi omitida a divisão de cada molalidade pela molalidade do estado-padrão $m°$ (= 1 mol/kg), de modo que K_a tem as dimensões de molalidade (mol/kg). Consequentemente, o grau sobrescrito em K_a foi omitido.

Figura 11.1

Constantes de ionização de ácidos em água a 25°C e 1 atm. Os valores para os ácidos fortes são aproximados. Por consistência com a Eq. (11.15), K_a para o H_2O é $\gamma_\pm^2 m(H_3O^+)m(OH^-)/m(H_2O)$, que difere de K_w. A escala é logarítmica. (Dados de J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. ed., Wiley, 1985, p. 220-222).

EXEMPLO 11.1 Ionização de ácidos fracos

Para o ácido acético ($HC_2H_3O_2$) em água a 25°C, $K_a = 1{,}75 \times 10^{-5}$ mol/kg. Determine as molalidades do H_3O^+ e do OH^- para uma solução aquosa de ácido acético de concentração igual a 0,200 mol/kg, a 25°C.

Para resolver (11.15) para $m(H_3O^+)$, necessitamos do valor de $\gamma_\pm$. Para aplicar a equação de Davies (10.68) para calcular $\gamma_\pm$ precisamos do valor da força iônica I_m, que não pode ser calculada até que $m(H_3O^+)$ seja conhecida. Para solucionar esse dilema, calculamos primeiro $m(H_3O^+)$ e $m(X^-)$ considerando $\gamma_\pm = 1$ em (11.15) e as molalidades dos íons como incógnitas. Com essas molalidades aproximadas, calculamos uma I_m aproximada e, então, usamos a equação de Davies para determinar um valor aproximado de $\gamma_\pm$, que consideramos em (11.15) para determinar valores mais exatos das molalidades. Se for necessário, podemos então usar essas molalidades mais exatas para determinar I_m com maior exatidão, e assim por diante.

Consideremos $m(X^-) = x$. A Eq. (11.13) dá $m(HX) = 0{,}200$ mol/kg $- x$ e $m(H_3O^+) = x$, pois o H_3O^+ formado pela ionização da água (11.10) é desprezível comparado com o que é formado pelo ácido acético. Fazendo $\gamma_\pm = 1$ em (11.15), temos

$$1{,}75 \times 10^{-5}\ \text{mol/kg} \approx \frac{x^2}{0{,}200\ \text{mol/kg} - x} \tag{11.16}$$

Podemos resolver (11.16) utilizando a fórmula de resolução de equações do segundo grau, mas um método mais rápido é uma resolução iterativa, como é visto a seguir. Como K_a é muito menor que a concentração nominal, em molalidade, do ácido (0,200 mol/kg), o grau de ionização será pequeno e podemos considerar 0,200 mol/kg $- x \approx$ 0,200 mol/kg como uma boa aproximação. (Em soluções extremamente diluídas, o grau de ionização é significativo e essa aproximação não pode ser feita.) Portanto, $x^2/(0{,}200$ mol/kg) $\approx 1{,}75 \times 10^{-5}$ mol/kg, e $x \approx 1{,}87 \times 10^{-3}$ mol/kg. Com esse valor de x, o de-

nominador em (11.16) se torna 0,200 mol/kg – 0,002 mol/kg = 0,198 mol/kg. Logo, $x^2/(0{,}198 \text{ mol/kg}) \approx 1{,}75 \times 10^{-5}$ mol/kg, e obtemos $x \approx 1{,}86 \times 10^{-3}$ mol/kg.

Assim, considerando $\gamma_{\pm} = 1$, encontramos $m(H_3O^+) = m(X^-) \approx 1{,}86 \times 10^{-3}$ mol/kg e $I_m = \frac{1}{2}\sum_j z_j^2 m_j \approx 1{,}86 \times 10^{-3}$ mol/kg [Eq. (10.59)]. A equação de Davies (10.68) então dá $\gamma_{\pm} = 0{,}953$. A Eq. (11.15) se transforma em

$$1{,}75 \times 10^{-5} \text{ mol/kg} = \frac{(0{,}953)^2 x^2}{0{,}200 \text{ mol/kg} - x}$$

Resolvendo iterativamente, como anteriormente, obtemos $x = 1{,}95 \times 10^{-3}$ mol/kg = $m(H_3O^+) = I_m$. Utilizando este valor de I_m, a equação de Davies dá $\gamma_{\pm} = 0{,}952$. Com esse valor de $\gamma_{\pm}$, obtém-se a partir da expressão da constante de equilíbrio que $x = 1{,}96 \times 10^{-3}$ mol/kg = $m(H_3O^+) = I_m$. Esse I_m dá novamente $\gamma_{\pm} = 0{,}952$, de modo que o cálculo terminou.

Temos que $K_w = \gamma_{\pm}^2 m(H_3O^+)m(OH^-)$. A força iônica é fixada pela ionização do ácido acético e é $1{,}96 \times 10^{-3}$ mol/kg. A equação de Davies dá o mesmo valor para $\gamma_{\pm}$ do par H_3O^+ e OH^- que para o par H_3O^+ e acetato, isto é, 0,952. Logo, $m(OH^-) = (1{,}00 \times 10^{-14})/[(0{,}952)^2(1{,}96 \times 10^{-3})]$ mol/kg = $5{,}63 \times 10^{-12}$ mol/kg.

Um método alternativo para resolver esse problema é usar uma planilha eletrônica (Figura 11.2). Fixamos a rotina Solver para fazer com que o erro relativo `Kerr` seja zero, variando x com a restrição de que x está entre 0 e m. A estimativa inicial para x é o valor encontrado no cálculo manual quando se omite $\gamma_{\pm}$.

Exercício

Use a planilha da Figura 11.2 e determine o valor de x.

Exercício

Determine $m(H_3O^+)$ em $HC_2H_3O_2(aq)$ 1,00 mol/kg, a 25°C. (*Resposta:* $4{,}49 \times 10^{-3}$ mol/kg.)

	A	B	C	D	E	F
1	ácido fraco	Ka =	1,75E-05	m =	0,2	
2	x =	1,87E-03	I =	1,87E-03		
3	g =	0,953117	Kcalc =	1,603E-05	Kerr =	-0,0838

	A	B	C	D	E	F
1	ácido fraco	Ka =	0,0000175	m =	0,2	
2	x =	0,00187	I =	=B2		
3	g =	=10^(-0,51*(I^0,5/(1+I^0,5)-0,3*I))	Kcalc =	=g^2*x^2/(m-x)	Kerr =	=(D3-C1)/C1

Figura 11.2

Planilha eletrônica para ionização de um ácido fraco. A parte de baixo desta figura mostra a fórmula vista na planilha eletrônica (Seção 5.6).

No Exemplo 11.1, o valor de I_m é muito pequeno, de modo que não faz muita diferença se incluímos $\gamma_{\pm}$ ou não. Isso não é verdade no Exemplo 11.2.

EXEMPLO 11.2 Solução tampão

Determine $m(H_3O^+)$ em uma solução aquosa com as concentrações nominais, em molalidade, [Eq. (10.48)] $m(HC_2H_3O_2) = 0{,}100$ mol/kg e $m(NaC_2H_3O_2) = 0{,}200$ mol/kg (uma solução tampão).

O sal $NaC_2H_3O_2$ (que é um eletrólito 1:1) existe em solução praticamente inteiramente na forma de íons positivos e negativos. A ionização do $HC_2H_3O_2$ contribuirá pouco para I_m em comparação com a contribuição que vem do $NaC_2H_3O_2$. Portanto, $I_m = \frac{1}{2}(0{,}200 + 0{,}200)$ mol/kg = 0,200 mol/kg. A equação de Davies (10.68) então dá $\gamma_\pm \approx 0{,}746$. A substituição em (11.15) dá

$$1{,}75 \times 10^{-5}\ \text{mol/kg} = \frac{\gamma_\pm^2 m(H_3O^+)m(C_2H_3O_2^-)}{m(HC_2H_3O_2)}$$
$$= \frac{(0{,}746)^2 m(H_3O^+)(0{,}200\ \text{mol/kg})}{0{,}100\ \text{mol/kg}}$$

onde uma boa aproximação para $m(C_2H_3O_2^-)$ é considerar somente o íon acetato proveniente do $NaC_2H_3O_2$ e onde fixamos $m(HC_2H_3O_2)$ igual a 0,100 mol/kg, pois o grau de ionização do ácido acético é muito menor que no exemplo anterior devido ao acetato de sódio adicionado (*efeito do íon comum*). Resolvendo, encontramos $m(H_3O^+) = 1{,}5_7 \times 10^{-5}$ mol/kg. Observe que, se $\gamma_\pm$ fosse omitido nesse exemplo, obteríamos $8{,}7_5 \times 10^{-6}$ mol/kg para $m(H_3O^+)$, valor que tem o elevado erro de 44%. Exceto para soluções de força iônica muito baixa, cálculos de equilíbrio iônico que omitem coeficientes de atividade fornecem respostas somente qualitativamente corretas. Muitos dos cálculos de equilíbrio iônico que você fez no início do seu curso de química estão corretos somente no expoente 10 devido aos coeficientes de atividade terem sido desprezados (além de se desprezar a formação de pares de íons em soluções eletrolíticas).

Exercício

Determine $m(H_3O^+)$ em uma solução aquosa, a 25°C, com as concentrações nominais, em molalidade, $m(HC_2H_3O_2) = 1{,}00$ mol/kg e $m(NaCl) = 0{,}200$ mol/kg. (*Resposta:* $5{,}60 \times 10^{-3}$ mol/kg.)

EXEMPLO 11.3 Ionização de ácido fraco muito diluído

Para o HOI, $K_a = 2{,}3 \times 10^{-11}$ mol/kg em água a 25°C. Determine $m(H_3O^+)$ em uma solução aquosa de HOI, a 25°C, em uma concentração de $1{,}0 \times 10^{-4}$ mol/kg.

Temos

$$HOI + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OI^- \tag{11.17}$$
$$K_a = \gamma_\pm^2 m(H_3O^+)m(OI^-)/m(HOI) \tag{11.18}$$

onde $\gamma(HOI)$ e $a(H_2O)$ foram considerados iguais a 1. Devido ao valor extremamente baixo de K_a, a força iônica é extremamente baixa e podemos considerar $\gamma_\pm = 1$. Se procedermos como fizemos com o $HC_2H_3O_2$, temos $m(H_3O^+) = m(OI^-) = x$ e $m(HOI) = 0{,}00010\ \text{mol/kg} - x$. Como K_a é muito menor que a concentração nominal, em molalidade, podemos considerar $0{,}00010\ \text{mol/kg} - x$ igual a 0,00010 mol/kg. Temos então que $2{,}3 \times 10^{-11}\ \text{mol/kg} = x^2/(0{,}00010\ \text{mol/kg})$, o que dá $x = 4{,}8 \times 10^{-8}\ \text{mol/kg} = m(H_3O^+)$. Entretanto, essa resposta não pode estar correta. Sabemos que $m(H_3O^+)$ é igual a $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/kg em água pura. Uma solução com $m(H_3O^+) = 4{,}8 \times 10^{-8}$ mol/kg teria uma molalidade menor de H_3O^+ que a água pura e seria básica. Entretanto, HOI é um ácido. O erro aqui é a falha em considerar a contribuição da ionização da água (11.10) para $m(H_3O^+)$. Nos Exemplos 11.1 e 11.2, o H_3O^+ proveniente da ionização do ácido fraco excedia em muito o originado da ionização da água, mas isso não é verdade neste exemplo. Temos que considerar os dois equilíbrios (11.17) e (11.10) simultaneamente.

A ionização da água pode ser tratada como se segue. Consideramos que m é a concentração nominal, em molalidade, do HOI, igual a $1{,}0 \times 10^{-4}$ mol/kg neste problema. Como anteriormente, podemos considerar de forma aproximada $m(HOI)$ como sendo

m e $\gamma_\pm$ como 1. A Eq. (11.18) se transforma em $K_a = m(H_3O^+)m(OI^-)/m$. A condição de eletroneutralidade é

$$m(H_3O^+) = m(OH^-) + m(OI^-) = K_w/m(H_3O^+) + m(OI^-)$$

assim, $m(OI^-) = m(H_3O^+) - K_w/m(H_3O^+)$. A substituição dessa expressão de $m(OI^-)$ em $K_a = m(H_3O^+)m(OI^-)/m$ dá $K_a = m(H_3O^+)^2/m - K_w/m$, de modo que $m(H_3O^+) = (K_w + mK_a)^{1/2}$. A substituição dos valores numéricos dá $m(H_3O^+) = 1{,}1 \times 10^{-7}$ mol/kg. A solução está ligeiramente acidificada, conforme esperado.

Um procedimento sistemático para tratar equilíbrios simultâneos é esboçado no Probl. 11.19.

Exercício

Qual a concentração nominal, em molalidade, de uma solução aquosa de HOI, a 25°C, que tem $m(H_3O^+) = 2{,}0 \times 10^{-7}$ mol/kg? (*Resposta:* 0,0013 mol/kg.)

Para uma solução aquosa do ácido fraco HX com concentração nominal, em molalidade m, o *grau de dissociação* α é definido como

$$\alpha \equiv \frac{m(X^-)}{m} = \frac{m(X^-)}{m(X^-) + m(HX)} = \frac{1}{1 + m(HX)/m(X^-)} = \frac{1}{1 + \gamma_\pm^2 m(H_3O^+)/K_a}$$

onde se usou (11.15). Quando m tende a zero, $\gamma_\pm$ tende a 1. Além disso, quando m tende a zero, a contribuição da ionização do HX para a $m(H_3O^+)$ torna-se desprezível e todo o H_3O^+ é proveniente da ionização da água. Portanto, no limite de diluição infinita, $m(H_3O^+)$ se converte em $K_w^{1/2}$ e o grau de dissociação de HX tende a

$$\alpha^\infty = \frac{1}{1 + K_w^{1/2}/K_a} = \frac{1}{1 + (10^{-7}\text{ mol kg}^{-1})/K_a} \quad \text{em } H_2O \text{ a } 25°C \qquad (11.19)$$

A 25°C, um ácido com $K_a = 10^{-5}$ mol/kg está 99% dissociado em diluição infinita. Entretanto, um ácido com $K_a = 10^{-7}$ mol/kg está somente 50% dissociado em diluição infinita. O H_3O^+ proveniente da água elimina parcialmente a ionização de um ácido fraco em diluição infinita.

A Figura 11.3 representa graficamente α e $m(H_3O^+)$ em função da concentração nominal, em molalidade, m do ácido HX em água, a 25°C, para vários valores de K_a.

Figura 11.3

Grau de dissociação e molalidade do H^+ em função da concentração nominal, em molalidade, do ácido HX em soluções aquosas, a 25°C, para vários valores de K_a°. Foi considerada a equação de Davies para calcular $\gamma_\pm$.

Outros tipos de equilíbrios iônicos aquosos incluem reações de ácidos e bases catiônicos e aniônicos (por exemplo, NH_4^+, $C_2H_3O_2^-$, CO_3^{2-}) com a água (Problema 11.13); equilíbrios de solubilidade (Seção 11.4); equilíbrios de associação envolvendo íons complexos [as constantes de equilíbrio para as reações $Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+$ e $Ag(NH_3)^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$ são denominadas constantes de *associação* ou *estabilidade*, e para as reações inversas são denominadas constantes de *dissociação*]; equilíbrios de associação para formar pares de íons (Seção 10.8). Veja a Figura 11.4. Em vez de apresentar a constante de equilíbrio K, as tabelas frequentemente dão os valores de pK, onde p$K \equiv -\log_{10} K$.

Nos cálculos envolvendo equilíbrios, nos primeiros cursos de química, utilizam-se concentrações molares (e não molalidades). É possível mostrar (Problema 11.21) que, em soluções aquosas diluídas, as constantes de equilíbrio na escala de molalidade e na de concentração molar são aproximadamente iguais numericamente. Portanto, existe pouca diferença se a escala de concentração molar ou a de molalidade é empregada para soluções aquosas diluídas.

11.4 EQUÍLIBRIOS QUÍMICOS ENVOLVENDO SÓLIDOS PUROS OU LÍQUIDOS PUROS

Até agora, neste capítulo, consideramos somente reações que ocorrem em uma única fase. Entretanto, muitas reações envolvem um ou mais sólidos puros ou líquidos puros. Um exemplo é $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$. A condição de equilíbrio $\Sigma_i\, \nu_i \mu_{i,eq} = 0$ se aplica,

estejam ou não todas as espécies na mesma fase. Para aplicar a relação de equilíbrio $K° = \Pi_i (a_{i,eq})^{\nu_i}$ necessitamos de uma expressão para a atividade de um sólido ou de um líquido puro. A atividade a_i satisfaz a $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ [Eq. (11.2)], logo

$$RT \ln a_i = \mu_i - \mu_i^\circ \qquad \text{sólido ou líquido puro} \qquad (11.20)$$

Como na Seção 5.1, escolhemos o estado-padrão de um sólido ou líquido puro como o estado com $P = 1$ bar $\equiv P°$ e T igual à temperatura da mistura de reação. Portanto, μ_i° é função somente de T. Para determinar $\ln a_i$ em (11.20) precisamos conhecer $\mu_i - \mu_i^\circ$. Para uma substância pura, $\mu_i - \mu_i^\circ = \mu_i^*(T, P) - \mu_i^*(T, P°)$, uma vez que o estado-padrão se encontra na mesma temperatura que o sistema. A dependência do μ de uma substância pura em relação à pressão é determinada a partir de $d\mu = dG_m = -S_m\, dT + V_m\, dP$ como $d\mu_i = V_{m,i}\, dP$ a T constante. Integrando desde a pressão-padrão $P°$ até uma pressão arbitrária P, temos

$$\mu_i(T, P) - \mu_i^\circ(T) = \int_{P°}^{P} V_{m,i}\, dP' \qquad T \text{ constante, sólido ou líquido puro} \qquad (11.21)$$

onde o primo foi adicionado à variável muda de integração para evitar o uso de P com dois significados diferentes na mesma equação. Substituindo (11.21) em (11.20), dá

$$\ln a_i = \frac{1}{RT}\int_{P°}^{P} V_{m,i}\, dP' \qquad \text{sólido ou líquido puro, } T \text{ constante} \qquad (11.22)$$

onde $V_{m,i}$ é o volume molar de i puro. Como os sólidos e líquidos são muito incompressíveis, é uma boa aproximação considerar $V_{m,i}$ como independente de P. Logo, podemos remover $V_{m,i}$ da integral, obtendo então

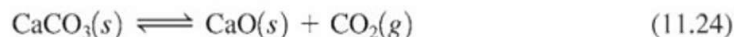
$$\ln a_i \approx (P - P°)V_{m,i}/RT \qquad \text{sólido ou líquido puro} \qquad (11.23)$$

Figura 11.4

Constantes de equilíbrio de associação de íons para formar pares de íons em água a 25°C e 1 atm. A escala é logarítmica.

Na pressão-padrão de 1 bar, a atividade de um sólido ou líquido puro é 1 (uma vez que a substância se encontra em seu estado-padrão). G é relativamente insensível à pressão para fases condensadas (Seção 4.4). Logo, esperamos que a_i seja bastante insensível à pressão para sólidos e líquidos. Por exemplo, um sólido de massa molecular 200 e massa específica 2,00 g/cm³ tem um $V_{m,i} = 100$ cm³/mol. A partir de (11.23), encontramos que $a_i = 1{,}08$ a $P = 20$ bar e $T = 300$ K, que é muito próximo a 1. Desde que P permaneça abaixo, digamos, de 20 bar, podemos fazer a aproximação de considerar a atividade da maioria dos sólidos e líquidos puros igual a 1. Essa aproximação não é válida para uma substância com um V_m grande, tal como um polímero.

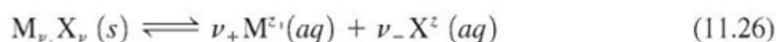
Como exemplo, consideremos o equilíbrio

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \qquad (11.24)$$

A Eq. (11.6) dá $K° = a[CaO(s)]a[CO_2(g)]/a[CaCO_3(s)]$. Se P não é alta, podemos considerar a atividade de cada sólido como 1 e a atividade do gás (supondo que é um gás ideal) como $P(CO_2)/P°$ [Eq. (10.96) com a fugacidade substituída pela pressão]. Portanto,

$$K° \approx a[CO_2(g)] \approx P(CO_2)/P° \qquad \text{onde } P° \equiv 1 \text{ bar} \qquad (11.25)$$

Assim, a uma dada T, a pressão do CO_2 sobre o $CaCO_3(s)$ é constante. Observe, no entanto, que no cálculo de $\Delta G°$ utilizando $\Delta G° = \Sigma_i\, \nu_i \mu_i^\circ$, seria um erro omitir G_m para os sólidos $CaCO_3$ e CaO. O fato de a para cada sólido ser próxima a 1 significa que $\mu - \mu°$ (= $RT \ln a$) de cada sólido é próximo de 0. Entretanto, o $\mu°$ de cada sólido não é próximo de zero e tem de ser incluído no cálculo de $\Delta G°$.

Consideramos agora o equilíbrio entre um sal sólido $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ e uma solução aquosa saturada do sal. A reação é

$$M_{\nu_+}X_{\nu_-}(s) \rightleftharpoons \nu_+ M^{z_+}(aq) + \nu_- X^{z_-}(aq) \qquad (11.26)$$

onde z_+ e z_- são as cargas dos íons e ν_+ e ν_- são os números de íons positivos e negativos. Escolhendo a escala de molalidade para os solutos, temos como constante de equilíbrio de (11.26)

$$K^\circ = \frac{(a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-}}{a[M_{\nu_+}X_{\nu_-}(s)]} = \frac{(\gamma_+ m_+/m^\circ)^{\nu_+}(\gamma_- m_-/m^\circ)^{\nu_-}}{a[M_{\nu_+}X_{\nu_-}(s)]}$$

onde a_+, γ_+ e m_+ são a atividade, o coeficiente de atividade na escala de molalidade e a molalidade do íon $M^{z_+}(aq)$. Desde que o sistema não esteja em uma pressão alta, podemos considerar $a = 1$ para o sal sólido puro. Eliminando $m°$ de $K°$ e considerando $(\gamma_\pm)^{\nu_+ + \nu_-} \equiv (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$ [Eq. (10.43)], temos como constante de equilíbrio o **produto de solubilidade** (*ps*)

$$K_{ps} = (\gamma_\pm)^{\nu_+ + \nu_-}(m_+)^{\nu_+}(m_-)^{\nu_-} \qquad \textbf{(11.27)*}$$

A Eq. (11.27) é válida para qualquer sal, mas sua principal aplicação é para sais pouco solúveis em água. Para um sal altamente solúvel, a força iônica de uma solução saturada é grande, o coeficiente de atividade iônica médio $\gamma_\pm$ difere substancialmente de 1 e seu valor não pode ser conhecido com exatidão. Além disso, a formação de pares de íons pode ser importante em soluções concentradas de um sal.

EXEMPLO 11.4 Equilíbrios do produto de solubilidade

O K_{ps} para o AgCl em água é 1,78 × 10^{-10} mol^2/kg^2, a 25°C. Determine a solubilidade do AgCl, a 25°C, em (*a*) água pura; (*b*) solução aquosa de KNO_3 0,100 mol/kg; (*c*) solução aquosa de KCl 0,100 mol/kg.

(*a*) Para $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$, temos

$$K_{ps} = \gamma_\pm^2 m(Ag^+)m(Cl^-)$$

Devido ao valor muito pequeno de K_{ps}, a força iônica de uma solução saturada de AgCl é extremamente baixa e $\gamma_\pm$ pode ser considerado como 1. Como $m(Ag^+) = m(Cl^-)$ em uma solução contendo somente AgCl dissolvido, temos que $1{,}78 \times 10^{-10}\ mol^2/kg^2 = [m(Ag^+)]^2$. Logo, $m(Ag^+) = 1{,}33 \times 10^{-5}$ mol/kg. A solubilidade do AgCl em água pura, a 25°C, é 1,33 × 10^{-5} mol por quilograma de solvente.

(*b*) A força iônica de uma solução de KNO_3 0,100 mol/kg é 0,100 mol/kg. A equação de Davies (10.68) dá $\gamma_\pm = 0{,}78$. Fazendo $m(Ag^+) = m(Cl^-)$, temos $1{,}78 \times 10^{-10}\ mol^2/kg^2 = (0{,}78)^2[m(Ag^+)]^2$. Logo, $m(Ag^+) = 1{,}71 \times 10^{-5}$ mol/kg. Observe o aumento de 29% na solubilidade comparado com a solubilidade em água pura. O KNO_3 adicionado reduz $\gamma_\pm$ e aumenta a solubilidade, um efeito chamado *efeito salino*.

(*c*) Em KCl 0,100 mol/kg a força iônica é 0,100 mol/kg e a equação de Davies dá $\gamma_\pm = 0{,}78$. O Cl^- proveniente do AgCl é desprezível comparado com o do KCl. Fazendo $m(Cl^-) = 0{,}100$ mol/kg, temos

$$1{,}78 \times 10^{-10}\ mol^2/kg^2 = (0{,}78)^2 m(Ag^+)(0{,}100\ mol/kg)$$

Portanto, $m(Ag^+) = 2{,}9 \times 10^{-9}$ mol/kg. Observe a forte diminuição da solubilidade comparada com a água pura ou a solução de KNO_3 (efeito do íon comum).

Exercício

Determine a solubilidade do AgCl em $Ag_2SO_4(aq)$ 0,0200 mol/kg, a 25°C. Despreze a formação de pares de íons. (*Resposta:* 6,77 × 10^{-9} mol/kg.)

No Exemplo 11.4 ignoramos a possibilidade de formação de pares de íons e admitimos que todo o cloreto de prata em solução existe como íons Ag^+ e Cl^-. Essa é uma boa suposição para soluções diluídas de um eletrólito 1:1. Entretanto, trabalhando com o K_{ps} para outros eletrólitos diferentes de 1:1, frequentemente ocorre um erro substancial se não levamos em conta a formação de pares de íons; veja o Probl. 11.28 e L. Meites, J. S. F. Pode e H. C. Thomas, *J. Chem. Educ.* **43,** 667 (1966).

Embora a formação de pares de íons possa ser desprezada no Exemplo 11.4, normalmente a formação de íons complexos não pode ser desprezada em soluções de AgCl. Os íons Ag^+

e Cl^- reagem em soluções aquosas para formar uma série de quatro íons complexos: $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(aq)$, $AgCl(aq) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$, $AgCl_2^- + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_3^{2-}$, $AgCl_3^{2-} + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_4^{3-}$. A inclusão da formação de íons complexos indica que ainda que os resultados dos itens (*a*) e (*b*) do exemplo anterior sejam corretos, o resultado de (*c*) não é.

Para uma reação homogênea, tal como $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ ou $HCN(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CN^-(aq)$, sempre haverá algo de cada espécie presente no equilíbrio. Por outro lado, reações envolvendo sólidos puros têm a possibilidade de completar-se. Por exemplo, para $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$, $K° = P(CO_2)/P°$ [Eq. (11.25)]. A 800°C, $K° = 0{,}24$ para essa reação. Se colocamos $CaCO_3(s)$ a 800°C em um recipiente em que se fez vácuo, o $CaCO_3$ se decompõe até que $P(CO_2)$ alcance 0,24 bar. Se o volume do recipiente é suficientemente grande, todo o $CaCO_3$ pode se decompor antes que a pressão de equilíbrio seja alcançada. De maneira similar, se adicionamos um cristal de AgCl a um volume suficientemente grande de água, todo o AgCl pode se dissolver sem que $\gamma_\pm^2 m(Ag^+)m(Cl^-)$ alcance K_{ps}.

EXEMPLO 11.5 Cálculo de K_{ps}

Os valores de $\Delta_f G_{298}^\circ$ para o $Ag_2SO_4(s)$, $Ag^+(aq)$ e $SO_4^{2-}(aq)$ são −618,41; 77,11 e −744,53kJ/mol, respectivamente. Determine K_{ps} para o Ag_2SO_4 em água, a 25°C.

A reação é $Ag_2SO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$. Calculamos $\Delta G_{298}^\circ = 28{,}10$ kJ/mol. A utilização de $\Delta G° = -RT \ln K°$ dá

$$K_{ps}^\circ = 1{,}2 \times 10^{-5} \quad \text{e} \quad K_{ps} = 1{,}2 \times 10^{-5}\ \text{mol}^3/\text{kg}^3$$

Exercício

Os valores de $\Delta_f G_{298}^\circ$ para $K^+(aq)$, $Cl^-(aq)$ e $KCl(s)$ são −283,27; −131,228 e −409,14 kJ/mol, respectivamente. Determine K_{ps} para o KCl em água, a 25°C. (*Resposta:* 8,68 mol^2/kg^2.)

11.5 EQUILÍBRIO QUÍMICO EM MISTURAS DE GASES NÃO IDEAIS

A atividade a_i do componente i de uma mistura de gases não ideais é [Eqs. (10.96) e (10.99)]

$$a_i = f_i/P° = \phi_i P_i/P° = \phi_i x_i P/P° \qquad \text{onde } P° \equiv 1 \text{ bar} \tag{11.28}$$

onde f_i, ϕ_i, P_i e x_i são a fugacidade, o coeficiente de fugacidade, a pressão parcial e a fração molar do gás i, e P é a pressão da mistura. A substituição em $K° = \Pi_i (a_i)^{\nu_i}$ [Eq. (11.6)], dá para uma reação em fase gasosa em equilíbrio com coeficientes estequiométricos ν_i

$$K° = \prod_i \left(\frac{f_i}{P°}\right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{\phi_i x_i P}{P°}\right)^{\nu_i} \tag{11.29}$$

O estado-padrão de cada gás tem a pressão fixada em 1 bar, de modo que $\Delta G°$ depende somente de T. Portanto, a constante de equilíbrio $K°$, que é igual a $\exp(-\Delta G°/RT)$ [Eq. (11.4)], depende somente de T. Usando a identidade $\Pi_i (a_i b_i) = \Pi_i a_i \Pi_i b_i$, reescrevemos (11.29) como

$$\frac{K°}{\prod_i (\phi_i)^{\nu_i}} = \prod_i \left(\frac{x_i P}{P°}\right)^{\nu_i} \tag{11.30}$$

Para calcular a composição de equilíbrio, para uma dada T e uma dada P, em uma mistura de gases não ideais que sofrem reação, usa-se com frequência o seguinte procedimento aproximado. Tabelas de valores de $\Delta_f G_T^\circ$ para os gases reagentes são aplicadas de modo a obter ΔG_T° da reação. A constante de equilíbrio $K°$ é calculada então a partir de ΔG_T°. Os coeficien-

tes de fugacidade $\phi_i^*(T, P)$ dos gases puros são determinados usando ou a lei dos estados correspondentes com diagramas de ϕ_i^* em função da temperatura e da pressão reduzidas (Seção 10.10) ou por meio de tabelas de valores de $\phi_i^*(T, P)$ para os gases individuais. A regra de Lewis-Randall $\phi_i \approx \phi_i^*(T, P)$ (Seção 10.10) é considerada, então, para estimar ϕ_i para cada gás na mistura. A grandeza do lado esquerdo de (11.30) é calculada, e (11.30) é usada para encontrar a composição de equilíbrio seguindo os procedimentos da Seção 6.4.

Um procedimento melhor, mas mais complicado, consiste em usar uma equação de estado para a mistura. Inicialmente fixam-se todos os valores de ϕ_i iguais a 1 e resolve-se (11.30) para a estimativa inicial da composição de equilíbrio. Considera-se a equação de estado da mistura para calcular cada ϕ_i, a partir da Eq. (10.101) nessa composição. Esses valores de ϕ_i são utilizados para resolver (11.30) a fim de melhorar a estimativa da composição de equilíbrio, que é então usada junto com a equação de estado para determinar valores de ϕ_i melhorados, e assim sucessivamente. O processo continua até que não se observam mudanças na composição. Como exemplo desses cálculos, veja H. F. Gibbard e M. R. Emptage, *J. Chem. Educ.*, **53,** 218 (1976).

11.6 PROGRAMAS DE COMPUTADOR PARA CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO

Um sistema de água natural como é um lago ou um riacho pode conter uma ou duas dúzias de substâncias químicas dissolvidas, que podem reagir entre elas para formar centenas de possíveis espécies dissolvidas ou precipitados sólidos. Para tratar com sistemas tão complexos, um programa de computador é fundamental. Existem dois métodos comuns de solução através de computação de problemas de equilíbrios múltiplos a T e P constantes. Uma abordagem utiliza as constantes de equilíbrio e determina as concentrações das distintas espécies que satisfazem às expressões da constante de equilíbrio e à estequiometria (conservação da matéria) requeridas. Uma aproximação alternativa considera G de cada fase como $G = \Sigma_i n_i\mu_i$, onde cada μ_i se expressa como uma função da composição. Posteriormente, minimiza-se G do sistema variando a composição de acordo com as restrições impostas pela estequiometria (veja W. R. Smith e R. W. Missen, *Chemical Reaction Equilibrium Analysis,* Krieger, 1991, para mais detalhes). Muitos dos seguintes programas incorporam uma base de dados de energia livre e parâmetros para a estimativa dos coeficientes de atividade iônica.

Os programas MINTEQA2 (www.epa.gov/ceampubl/mmedia/minteq/índex.htm; veja também www.lwr.kth.se/English/oursoftware/vminteq), PHREEQC (wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc), e MINEQL+ (WWW.mineql.com) são programas computacionais similares para cálculos em sistemas aquosos naturais e de laboratório com forças iônicas inferiores a 0,5 mol/kg. Os coeficientes de atividade iônica se estimam a partir da fórmula de Debye-Hückel (10.57) com a adição de um termo proporcional a I_m utilizando parâmetros ajustados para cada espécie. Se esses parâmetros não estão disponíveis, aplica-se a equação de Davies. Os coeficientes de atividade para espécies de soluto sem carga são estimados a partir da expressão

$$\log_{10} \gamma_i = 0{,}1(I_m/m^\circ)$$

Os coeficientes de atividade determinados experimentalmente de diversos solutos sem carga em solução aquosa foram encontrados para ajustar a equação $\log_{10} \gamma_i = b_i(I_m/m^\circ)$, onde b_i difere para diferentes espécies. Para várias espécies em água, a 25°C, b_i é aproximadamente 0,1. PHREEQC pode também usar o método de Pitzer para coeficientes de atividade.

O programa EQS4WIN (www.mathrek.com) resolve problemas de equilíbrios múltiplos que podem incluir várias fases, mas não utiliza coeficientes de atividade ou fugacidade, admitindo a idealidade das fases. Uma versão de demonstração grátis é disponível.

ChemSage [www.esm-software.com/chemsage/; G. Eriksson e K. Hack, *Metalurg. Trans. B,* **21B**, 1013 (1990)] é um programa de uso geral para DOS que realiza cálculos de equilíbrio químico não ideal em sistemas multifásicos em temperaturas de até 6000 K e pressões de até 1 Mbar. Para gases não ideais, os coeficientes de fugacidade são obtidos utilizando a equação do virial. Para soluções aquosas de eletrólitos, utilizam-se as equações de Pitzer. Para soluções de não eletrólitos, o usuário pode optar entre vários modelos para a estimativa

dos coeficientes de atividade. FactSage (www.factsage.com) é um programa para Windows sucessor do ChemSage.

HSC Chemistry (www.esm-software.com/hsc/e www.hsc-chemistry.net) é um programa para Windows para cálculos do equilíbrio químico de um sistema multifásico. Os gases são admitidos como ideais e o usuário tem que especificar os coeficientes de atividade para as espécies em solução.

Os programas Equilib-Web (www.crct.polymtl.ca/equiweb.html) e Aqualib-Web (www.crct.polymtl.ca/aquaweb.html) realizam cálculos de equilíbrio para sistemas de gases ideais ou soluções aquosas diluídas ideais, e são limitados a sistemas com não mais de três reagentes e cinco elementos.

11.7 DEPENDÊNCIA DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO EM RELAÇÃO À TEMPERATURA E PRESSÃO

A partir de $\Delta G° = -RT \ln K°$ [Eq. (11.4)], temos que

$$\ln K° = -\Delta G°/RT \tag{11.31}$$

onde $\Delta G° \equiv \Sigma_i \, \nu_i \mu_i^\circ$ é a variação da energia de Gibbs padrão (todas as espécies em seus estados-padrão). Para gases, sólidos e líquidos puros, escolhemos um estado-padrão de pressão fixa ($P° = 1$ bar), de forma que $\Delta G°$ e, logo, $K°$ são independentes da pressão e somente dependem de T. Para soluções líquidas e sólidas, escolhemos um estado-padrão de pressão variável, com a pressão do estado-padrão igual à pressão real da solução, de modo que $\Delta G°$ e $K°$ são funções de T e P.

Derivando (11.31) em relação a T, obtemos

$$\left(\frac{\partial \ln K°}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta G°}{RT^2} - \frac{(\partial \Delta G°/\partial T)_P}{RT} = \frac{\Delta G°}{RT^2} + \frac{\Delta S°}{RT} = \frac{\Delta G° + T\,\Delta S°}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K°}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H°}{RT^2} \tag{11.32*}$$

Ao deduzir (11.32), usamos $(\partial \Delta G°/\partial T)_P = (\partial/\partial T)_P \, \Sigma_i \, \nu_i \mu_i^\circ = \Sigma_i \, \nu_i (\partial \mu_i^\circ/\partial T)_P = -\Sigma_i \, \nu_i \bar{S}_i^\circ = -\Delta S°$, uma vez que $(\partial \mu_i/\partial T)_P = -\bar{S}_i$ [Eq. (9.30)]. Quando soluções de sólidos ou líquidos não estão envolvidas, a derivada parcial em (11.32) converte-se em uma derivada ordinária. $\Delta H°$ é igual a $\Sigma_i \, \nu_i \bar{H}_i^\circ$, onde os ν_i são os coeficientes estequiométricos e os $\bar{H}_i^\circ$ são as entalpias molares (ou molares parciais) no estado-padrão. Para a aplicação de (11.32) para as reações em solução, veja o Problema 11.41.

A Figura 11.5 representa graficamente, na escala de molalidade, a constante de ionização K_w° da água líquida saturada (água em equilíbrio com vapor d'água) em função da temperatura. A pressão não é constante nesta representação gráfica, mas abaixo de 250°C o efeito da variação da pressão sobre K_w° é pequeno. No máximo de K_w°, a 220°C, $\partial \ln K_w^\circ/\partial T$ é zero e $\Delta H°$ para a ionização é zero [Eq.(11.32)]. A forte dependência de $\Delta H°$ para a ionização da água em relação à temperatura (que vai de +60 kJ/mol a 0°C até −100 kJ/mol a 300°C) é um exemplo do fato de que para muitas reações iônicas em solução aquosa, $\Delta H°$ depende fortemente de T (ao contrário das reações em fase gasosa, em que $\Delta H°$ geralmente varia muito lentamente com T).

Figura 11.5

Constante de ionização $K_w^\circ = \gamma_\pm^2 m m/(m°)^2$ para a água líquida saturada em função da temperatura. A escala vertical é logarítmica. [Dados de H. L. Clever. *J. Chem. Educ.*, **45**, 231 (1968).]

Consideremos uma reação em que todos os reagentes e produtos estão em uma solução líquida ou sólida. Derivando (11.31) em relação a P, temos

$$\left(\frac{\partial \ln K°}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \Delta G°}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_T \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = -\frac{\Delta V°}{RT}$$

onde se aplicou $(\partial \mu_i/\partial P)_T = \bar{V}_i$ [Eq. (9.31)]. Se uma reação envolve espécies em uma solução líquida ou sólida e espécies que não estão em uma solução líquida ou sólida (por exemplo, um produto de solubilidade), então ao calcular $\Delta V°$ consideramos somente as espécies na solução. As espécies que não estão na solução têm estados-padrão independentes da pressão e não contribuem para $\partial \Delta G°/\partial P$. (Entretanto, temos que levar em conta o efeito da pressão na atividade de tais espécies em $K°$.) Portanto, para qualquer reação

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^\circ_{\text{solução}}}{RT} \tag{11.33}$$

onde o subscrito é para lembrar de incluir somente as espécies em solução no cálculo de $\Delta V^\circ_{\text{solução}}$. Geralmente, $\Delta V^\circ_{\text{solução}}$ é pequeno e a dependência de K° em relação à pressão é pequena, a não ser que altas pressões estejam envolvidas.

Figura 11.6

Constante de ionização da água K°_w em função da pressão a 25°C. [Dados provenientes de D. A. Lown *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2073 (1968).]

A Figura 11.6 representa graficamente a constante de ionização K°_w [Eq. (11.12)] para a água, a 25°C, em função da pressão. Um aumento em P de 1 a 200 bar aumenta K°_w de 18%, e um aumento na pressão de 1 a 1000 bar aproximadamente duplica o valor de K°_w. O efeito da pressão sobre equilíbrios aquosos é significativo na água do mar, pois a profundidade típica do fundo do oceano é 4000 m (onde a pressão é 400 bar) e as fossas oceânicas podem alcançar 10.000 m de profundidade com uma pressão de 1000 bar. (Baleias cachalotes podem mergulhar até uma profundidade de 2500 m à procura de alimento.) O efeito da pressão sobre equilíbrios aquosos é revisto em R. H. Byrne e S. H. Laurie, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 871 (1999).

Embora K° dependa apenas ligeiramente da pressão, ele normalmente depende fortemente da temperatura, já que ΔH° em (11.32) é frequentemente grande. Por exemplo, a reação $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ tem $\Delta H^\circ \approx -25$ kcal/mol, e sua constante de equilíbrio K° decresce de 3×10^{13} a 200 K para 3×10^{-7} a 1000 K (Figura 6.6).

Outro exemplo é a desnaturação (desdobramento) de uma proteína. Uma molécula de proteína é uma longa cadeia polimérica constituída de aminoácidos. As enzimas são proteínas globulares. Em uma proteína globular, certas partes da cadeia são enoveladas em segmentos helicoidais que se estabilizam através de ligações de hidrogênio entre uma volta de uma hélice e a seguinte. A proteína parcialmente torcida se dobra sobre si mesma, para dar uma forma global elipsoidal. O dobramento não é aleatório, mas determinado em parte por ligações de hidrogênio, forças de van der Waals (Seção 21.10) e ligações covalentes S—S entre os aminoácidos que contêm enxofre. Na reação de desnaturação, a proteína se desdobra em uma conformação aleatória denominada cadeia randômica.

A quebra de ligações de hidrogênio durante a desnaturação requer energia e produz uma estrutura da proteína mais desordenada e, portanto, contribui positivamente para $\Delta_{des}H^\circ$ e para $\Delta_{des}S^\circ$ (onde des significa desnaturação). Além disso, as interações entre as duas formas da proteína e a água do solvente conduzem a contribuições negativas para $\Delta_{des}H^\circ$ e para $\Delta_{des}S^\circ$, que rapidamente se tornam menos importantes quando T aumenta. Portanto, $\Delta_{des}H^\circ$ e $\Delta_{des}S^\circ$ aumentam rapidamente com o aumento de T (Figura 11.7). O resultado líquido é a curva de $\Delta_{des}G^\circ$ em função de T na Figura 11.7, que mostra que a desnaturação ocorre quando se eleva T. No intervalo de temperatura em que a desnaturação ocorre, $\Delta_{des}H^\circ$ é grande (tipicamente de 200 a 600 kJ/mol), de modo que a desnaturação ocorre em um pequeno intervalo de T. Por exemplo, a enzima digestiva quimotripsina em solução aquosa a pH 2 se encontra 97% em sua forma nativa (globular) a 37°C e está 96% desnaturada a 50°C. Observamos a partir da Figura 11.7 que $\Delta_{des}H^\circ$ e $\Delta_{des}S^\circ$ podem, cada uma delas, ser positivas ou negativas, dependendo de T. A forma parabólica da curva de $\Delta_{des}G^\circ$ indica que $\Delta_{des}G^\circ$ se torna negativa em alguma temperatura abaixo de 0°C; de fato, observou-se desnaturação de proteínas em água superesfriada (P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids*, Princeton, 1996, seção 1.2.2).

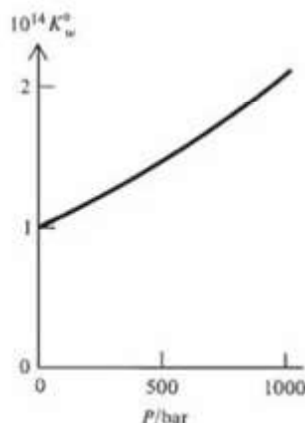
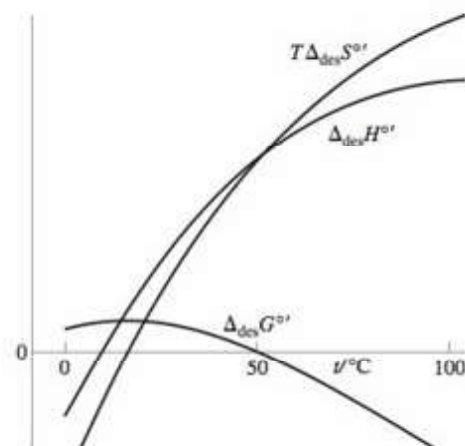



Figura 11.7

Dependências típicas de propriedades termodinâmicas com a temperatura para a desnaturação de uma proteína em água.

11.8 RESUMO DE ESTADOS-PADRÃO

A constante de equilíbrio para uma reação é $K° = \Pi_i (a_{i,eq})^{\nu_i}$ [Eq. (11.6)]. A atividade da espécie i é $a_i = \exp[(\mu_i - \mu_i^\circ)/RT]$ [Eq. (11.1)], onde μ_i° é o potencial químico do estado-padrão de i. Portanto, a escolha do estado-padrão determina a_i e determina a forma da constante de equilíbrio.

A Tabela 11.1 resume as escolhas de estados-padrão feitas nas seções anteriores e lista as expressões dos potenciais químicos.

11.9 VARIAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS DE UMA REAÇÃO

O termo *variação da energia de Gibbs de uma reação* tem no mínimo três significados diferentes, que vamos ver agora.

1. $\Delta G°$. A variação da energia de Gibbs molar padrão $\Delta G°$ de uma reação é definida por (11.5) como $\Delta G° \equiv \Sigma_i \nu_i \mu_i^\circ$, onde μ_i° é o valor do potencial químico da substância i em seu estado-padrão. Como μ_i° é uma propriedade intensiva e ν_i é adimensional, $\Delta G°$ é uma propriedade intensiva com unidades J/mol ou cal/mol. Para uma reação em fase gasosa, o estado-padrão de cada gás é o gás ideal puro na pressão de 1 bar, ou seja, é um estado hipotético. Para uma reação em uma solução líquida usando a escala de molalidade, o estado-padrão de cada soluto não eletrólito é o estado hipotético com $m_i = 1$ mol/kg e $\gamma_{m,i} = 1$. Esses estados-padrão não correspondem aos estados dos reagentes na mistura de reação. Portanto, $\Delta G°$ (e $\Delta H°$, $\Delta S°$ etc.) não se refere à variação real na mistura de reação, mas a uma variação hipotética desde os estados-padrão dos reagentes separados até os estados-padrão dos produtos separados.
2. $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$. A Eq. (4.99) diz que $dG/d\xi = \Sigma_i \nu_i \mu_i$ a T e P constantes, onde ξ é o grau de avanço (ou a extensão) da reação, os μ_i são os potenciais químicos na mistura de reação em algum valor particular de ξ e dG é a variação infinitesimal da energia de Gibbs da mistura de reação devido a uma variação no grau de avanço da reação desde ξ até $\xi + d\xi$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i \tag{11.34}$$

TABELA 11.1

Resumo de Estados-Padrão e Potenciais Químicos[a]

Substância	Estado-padrão	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$
Gás (puro ou em mistura gasosa)	Gás ideal puro a 1 bar e T	$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (f_i/P°)$
Líquido puro ou sólido puro	Substância pura a 1 bar e T	$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + \int_{P°}^{P} V_{m,i}\, dP'$
Componente de solução, Convenção I	i puro a T e P da solução	$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln (\gamma_{I,i} x_i)$
Solvente A	A puro a T e P da solução	$\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln (\gamma_A x_A)$
Soluto não eletrolítico:		
Convenção II	Estado fictício com $x_i = 1 = \gamma_{II,i}$	$\mu_i = \mu_{II,i}^\circ(T, P) + RT \ln (\gamma_{II,i} x_i)$
escala de molalidade	Estado fictício com $m_i/m° = 1 = \gamma_{m,i}$	$\mu_i = \mu_{m,i}^\circ(T, P) + RT \ln (\gamma_{m,i} m_i/m°)$
escala de concentração	Estado fictício com $c_i/c° = 1 = \gamma_{c,i}$	$\mu_i = \mu_{c,i}^\circ(T, P) + RT \ln (\gamma_{c,i} c_i/c°)$
Soluto eletrolítico: escala de molalidade	Estado fictício com $\gamma_\pm = 1 = \nu_\pm m_i/m°$	$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln (\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m°)^\nu$

[a]Comportamentos limite: $\phi_i \to 1$ quando $P_i \to 0$, onde $f_i = \phi_i x_i P$; $\phi_{I,i} \to 1$ quando $x_i \to 1$; $\gamma_A^\infty = 1$; $\gamma_{II,i}^\infty = 1$; $\gamma_{m,i}^\infty = 1$; $\gamma_{c,i}^\infty = 1$; $\gamma_\pm^\infty = 1$.

O somatório no lado direito de (11.34) é frequentemente representado por $\Delta_r G$ ou ΔG, mas essa notação é confusa, no sentido de que $\Sigma_i\, \nu_i \mu_i$ não é a variação da G do sistema quando a reação ocorre, mas a velocidade de mudança instantânea de G em relação a ξ. Se a mistura de reação tivesse massa infinita, de modo que uma variação finita de ξ não mudaria os μ_i na mistura, então $\Sigma_i\, \nu_i \mu_i \times 1$ mol seria ΔG para uma variação $\Delta\xi =$ 1 mol. Observamos que $(\partial G/\partial\xi)_{T,P}$ é o coeficiente angular da curva de G em função de ξ (Fig. 4.7).

3. ΔG. Da Eq. (9.23), a energia G de Gibbs de uma mistura de reação homogênea em um dado instante é igual a $\Sigma_i\, n_i\mu_i$, onde n_i (que não deve ser confundido com o coeficiente estequiométrico ν_i) é o número de mols de i na mistura e μ_i é seu potencial químico na mistura. Se nos instantes de tempo t_1 e t_2 essas grandezas são $n_{i,1}$, $\mu_{i,1}$ e $n_{i,2}$, $\mu_{i,2}$, respectivamente, então a variação real ΔG da energia de Gibbs do sistema de reação do instante de tempo t_1 até o instante de tempo t_2 é $\Delta G = \Sigma_i\, n_{i,2}\mu_{i,2} - \Sigma_i\, n_{i,1}\mu_{i,1}$.

As propriedades ΔG° e $(\partial G/\partial\xi)_{T,P}$ estão relacionadas. Substituindo $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ [Eq. (11.2)] em (11.34), temos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i\mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_i$$

Considerando $\Delta G^\circ \equiv \Sigma_i\, \nu_i\mu_i^\circ$ [Eq. (11.5)] e $\Sigma_i\, \nu_i \ln a_i = \Sigma_i (\ln a_i)^{\nu_i} = \ln \Pi_i (a_i)^{\nu_i}$ [Eqs. (1.70) e (1.69)], obtemos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta G^\circ + RT \ln Q, \qquad Q \equiv \prod_i (a_i)^{\nu_i} \tag{11.35}$$

onde Q é o **quociente de reação** (usado anteriormente na Seção 6.4). Como $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ [Eq. (11.4)], podemos reescrever a Eq. (11.35) como

$$(\partial G/\partial \xi)_{T,P} = RT \ln (Q/K^\circ) \tag{11.36}$$

As atividades dos produtos aparecem no numerador de Q. No começo da reação, quando não existem produtos presentes, $Q = 0$ e (11.36) dá $(\partial G/\partial\xi)_{T,P} = -\infty$. (Observe o coeficiente angular negativo e infinito da curva de G em função de ξ na Figura 4.7 em $\xi = 0$.) Antes que o equilíbrio seja alcançado, temos $Q < K^\circ$ e $(\partial G/\partial\xi)_{T,P} < 0$. No equilíbrio, $Q = K^\circ$ e $(\partial G/\partial\xi)_{T,P} = 0$. Para um sistema com $Q > K^\circ$, (11.36) dá $(\partial G/\partial\xi)_{T,P} > 0$ e a reação progride no sentido inverso: Q diminui até que no equilíbrio $Q = K^\circ$, $(\partial G/\partial\xi)_{T,P} = 0$ e G é mínimo. O sentido da reação espontânea a T e P constantes é determinado pelo sinal de $(\partial G/\partial\xi)_{T,P}$.

Uma dada reação a T e P constantes tem um único valor de ΔG°, mas $(\partial G/\partial\xi)_{T,P}$ no sistema pode ter qualquer valor de $-\infty$ até $+\infty$.

Em vez de ΔG°, os bioquímicos frequentemente utilizam a propriedade $\Delta G^{\circ\prime}$, definida por

$$\Delta G^{\circ\prime} \equiv \sum_{i \neq \mathrm{H}^+} \nu_i\mu_i^\circ + \nu(\mathrm{H}^+)\mu^{\circ\prime}(\mathrm{H}^+) \tag{11.37}$$

onde $\mu^{\circ\prime}(H^+)$ é o potencial químico do H^+ em uma atividade do H^+ de 10^{-7}. Devido aos fluidos biológicos terem molalidades de H^+ próximas a 10^{-7} mol/kg, os valores de $\Delta G^{\circ\prime}$ são mais apropriados para as reações em organismos vivos que os valores de ΔG°, que têm uma molalidade 1 mol/kg no estado-padrão.

11.10 REAÇÕES ACOPLADAS

Vamos supor que duas reações químicas estejam ocorrendo em um sistema e que exista uma espécie que participa de ambas reações. As reações são então *acopladas*, uma vez que uma reação influirá na posição de equilíbrio da outra. Assim, suponhamos que a espécie M é um produto na reação 1 e é um reagente na reação 2:

Reação 1: $\quad A + B \rightleftharpoons M + D$

Reação 2: $\quad M + R \rightleftharpoons S + T$

Se a reação 1 tem $\Delta G° \gg 0$ e a constante de equilíbrio $K \ll 1$, então em concentrações ordinárias muito pouco A e B reagirão para produzir M e D na ausência da reação 2. Se a reação 2 tem $\Delta G° \ll 0$ e $K \gg 1$, então se ambas reações ocorrem, a reação 2 usará grandes quantidades de M, permitindo assim a reação 1 avançar consideravelmente.

Um exemplo de reações acopladas é a observação de que a maioria dos sais de fosfato são praticamente insolúveis em água, mas bastante solúveis em soluções aquosas de ácidos fortes. Em soluções ácidas, a base de Brønsted relativamente forte PO_4^{3-} reage em grande extensão com o H_3O^+ para produzir o ácido extremamente fraco HPO_4^{2-} (que reage posteriormente com o H_3O^+ para produzir $H_2PO_4^-$), portanto, reduzindo muito a concentração de PO_4^{3-} na solução e deslocando o equilíbrio do produto de solubilidade (11.26) do sal de fosfato para a direita.

Um tipo diferente de acoplamento de reações é importante na biologia. A hidrólise do trifosfato de adenosina (ATP) a difosfato de adenosina (ADP) mais fosfato inorgânico (P_i) tem $\Delta G° < 0$ e é termodinamicamente favorecida. Nos organismos vivos, essa hidrólise está acoplada a processos desfavorecidos termodinamicamente, tais como a síntese de biomoléculas grandes (por exemplo, aminoácidos, proteínas, RNA e DNA) a partir de moléculas pequenas, o transporte de espécies químicas de regiões de baixo potencial químico para regiões de alto potencial químico (transporte ativo – Seção 12.4) e as contrações musculares para executar trabalho mecânico. A nova síntese de ATP a partir do ADP, termodinamicamente desfavorecida, é forçada a ocorrer por estar acoplada com a oxidação da glicose, para a qual $\Delta G° < 0$. Veja a Figura 11.8.

Um exemplo de um esquema de acoplamento bioquímico é a síntese termodinamicamente desfavorecida $B + C \rightleftharpoons D + H_2O$, que pode ocorrer pelo acoplamento com a hidrólise do ATP de acordo com as reações catalisadas por enzimas:

$$\begin{aligned} B + ATP &\rightleftharpoons BP + ADP \\ BP + C &\rightleftharpoons D + P_i \end{aligned} \qquad (11.38)$$

onde a espécie intermediária BP (B fosforilado) é comum às duas reações. A reação líquida para a sequência (11.38) é

$$B + C + ATP \rightleftharpoons D + ADP + P_i$$

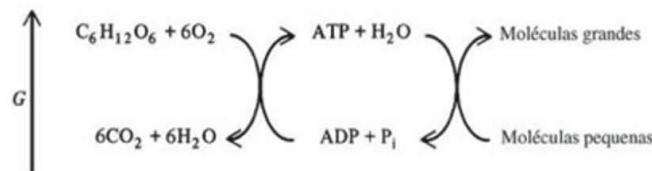



Figura 11.8

Acoplamento bioquímico.

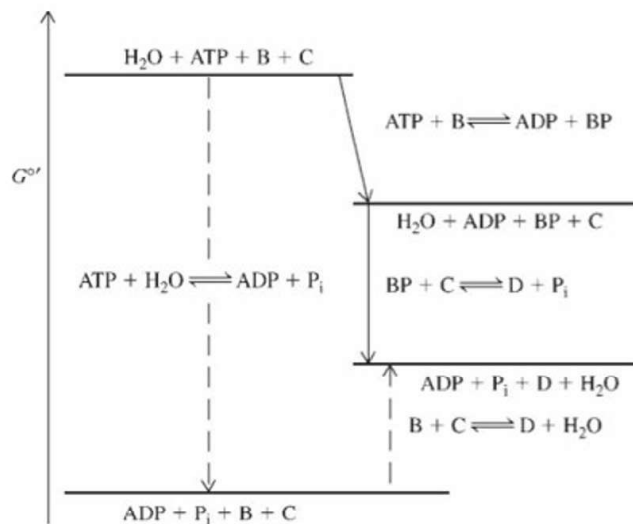



Figura 11.9

$G°'$ para as espécies envolvidas nas reações acopladas em (11.38).

que é a soma de $B + C \rightleftharpoons D + H_2O$ e $ATP + H_2O \rightleftharpoons ADP + P_i$. Nesse esquema, $\bar{G}°$ de $BP + H_2O$ é significativamente maior que $\bar{G}°$ de $B + P_i$, de modo que a constante de equilíbrio de $BP + C \rightleftharpoons D + P_i$ é muito maior que a da reação desacoplada $B + C \rightleftharpoons D + H_2O$. Veja a Figura 11.9. (Todas as espécies nessas reações estão em solução aquosa.)

Equações de reações como $ATP + H_2O \rightleftharpoons ADP + P_i$ ou aquelas em (11.38) são denominadas *equações de reações bioquímicas*. Em uma equação de reação bioquímica, os átomos de hidrogênio e as cargas não estão balanceados, e símbolos como ATP e P_i são usados para a soma de todas as formas em que existam o ATP e o fosfato inorgânico. Assim, P_i inclui espécies como PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ e $MgHPO_4$, que existem em equilíbrio umas com as outras; o ATP inclui espécies tais como ATP^{4-}, $HATP^{3-}$, H_2ATP^{2-}, $MgATP^{2-}$ etc. Para estudar os detalhes dos processos bioquímicos usamos *equações de reações químicas*, como $ATP^{4-} + H_2O \rightleftharpoons ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+$, em que os átomos e cargas estão balanceados. A relação entre as constantes de equilíbrio para reações bioquímicas e as das reações químicas é tratada em R. A. Alberty e A. Cornish-Bowden, *Trends Biochem. Sci.*, **18**, 288 (1993); R. N. Goldberg *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **22**, 515 (1993); R. A. Alberty, *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1641 (1994); R. A. Alberty, *Thermodynamics of Biochemical Reactions,* Wiley-Interscience, 2003.

Temos que ter cuidado ao aplicar a termodinâmica aos organismos vivos. Os organismos e as células que os compõem são sistemas abertos (ao invés de fechados) e não estão em equilíbrio. As velocidades das reações químicas podem assim ser mais importantes que os valores das constantes de equilíbrio. Para discussão sobre essas questões e outros pontos relacionados, veja B. E. C. Banks, *Chem. Brit.*, **5**, 514 (1969); L. Pauling, *ibid.*, **6**, 468 (1970); D. Wilkie, *ibid.*, **6**, 472; A. F. Huxley, *ibid.*, **6**, 477; R. A. Ross e C. A. Vernon, *ibid.* **6**, 541; B. E. C. Banks e C. A. Vernon, *J. Theor. Biol.*, **29**, 301 (1970). Para uma formulação da termodinâmica de não equilíbrio concebida para aplicar a sistemas biológicos, veja H. Qian e D. A. Beard, *Biophys. Chem.*, **114**, 213 (2005).

11.11 RESUMO

A atividade a_i da espécie i em um sistema é definida para satisfazer a $\mu_i = \mu_i^\circ + + RT \ln a_i$. A substituição dessa expressão na condição de equilíbrio químico $\Sigma_i \nu_i\mu_i = 0$ conduz a $\Delta G° = -RT \ln K°$, que relaciona a variação da energia de Gibbs no estado-padrão $\Delta G°$ com a constante de equilíbrio $K° \equiv \Pi_i (a_{i,eq})^{\nu_i}$. Para reações em solução, a escala de fração molar é usada para o solvente (A) e a escala de molalidade é normalmente utilizada para cada soluto (i); temos $a_A = \gamma_{x,A}x_A$ e $a_i = \gamma_{m,i}m_i/m°$ onde os γ são os coeficientes de atividade. Em soluções diluídas, é razoável considerar a aproximação de que a_A é 1 e $\gamma_{m,i}$ é 1 para não eletrólitos. Para íons, a equação de Davies pode ser utilizada para estimar γ_m. A atividade de um sólido puro ou de um líquido puro em uma pressão não elevada pode ser aproximada como sendo 1. Foram feitos cálculos para a ionização de ácidos fracos e para equilíbrios de produtos de solubilidade de sais. Para gases, $a_i = f_i/P° = \phi_i x_i P/P°$. A regra de Lewis-Randall $\phi_i \approx \phi_i^*(T, P)$ ou uma equação de estado podem ser consideradas para calcular os coeficientes de fugacidade em misturas gasosas. A dependência de $K°$ em relação à temperatura e à pressão são dadas por (11.32) e (11.33).

Vários tipos importantes de cálculos discutidos neste capítulo incluem:

- Cálculo de constantes de equilíbrio para sistemas não ideais a partir de dados de $\Delta_f G°$ utilizando $\Delta G° = -RT \ln K°$.
- Cálculo de concentrações, em molalidade, em equilíbrios de eletrólitos (por exemplo, ionização de ácidos fracos, produto de solubilidade) aplicando a equação de Davies para calcular os coeficientes de atividade.
- Cálculos de equilíbrios em gases não ideais.
- Cálculos de variações de $K°$ com a temperatura e a pressão.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA E FONTES DE DADOS

Denbigh, seções 4.5 e 4.9, cap. 10; *McGlashan*, seções 12.13, 12.14, 12.15, 18.10, 20.9–20.11; J. E. Ricci, *Hydrogen Ion Concentration*, Princeton, 1952; J. N. Butler e D. R. Cogley, *Ionic Equilibrium,* Wiley, 1998.

Constantes de equilíbrio em água (incluindo constantes de ionização de ácidos e bases, produtos de solubilidade, constantes de estabilidade de íons complexos e constantes de formação de pares de íons): A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants,* vols. 1-6, Plenum, 1974-1989.

PROBLEMAS

Onde for apropriado, aplique a equação de Davies para calcular os coeficientes de atividade.

Seção 11.1

11.1 Verdadeiro ou falso? (*a*) As atividades são adimensionais. (*b*) A atividade do estado-padrão a_i^o é igual a 1.

Seção 11.3

11.2 Verdadeiro ou falso? (*a*) O produto das molalidades de H_3O^+ e OH^- em água a 25°C e 1 bar é sempre $1{,}0 \times 10^{-14}$ mol²/kg². (*b*) Para o ácido fraco HX(*aq*), $\gamma_+\gamma_- = \gamma_\pm$. (*c*) O grau de ionização do $HC_2H_3O_2(aq)$ não varia se algum NaCl é dissolvido na solução. (*d*) Em uma solução preparada pela adição de *m* mols de $HC_2H_3O_2$ a 1 kg de água, a molalidade do H^+ não pode nunca exceder *m* mol/kg.

11.3 Na expressão (11.15) para a constante de ionização K_a, $m(H_3O^+)$ inclui (*a*) somente íons hidrônio que são provenientes da ionização do HX; (*b*) todos os íons hidrônio da solução, independente da sua procedência.

11.4 Para o ácido fórmico, HCOOH, $K_a = 1{,}80 \times 10^{-4}$ mol/kg em água a 25°C e 1 bar. (*a*) Para uma solução de 4,603 g de HCOOH em 500,0 g de H_2O, a 25°C e 1 bar, determine a molalidade do H^+ tão exatamente quanto seja possível. (*b*) Repita o cálculo se 0,1000 mol de KCl é adicionado à solução de (*a*). (*c*) Determine a molalidade do H^+ em uma solução, a 25°C e 1 bar, preparada pela adição de 0,1000 mol de ácido fórmico e 0,2000 mol de formiato de potássio a 500,0 g de água.

11.5 (*a*) Escreva um programa de computador para calcular $m(H^+)$ em uma solução do ácido HX para um intervalo de concentrações nominais, em molalidade, de m_1 a m_2 com incrementos de Δm. As entradas são K_a^o, m_1, m_2 e Δm. Considere a equação de Davies para calcular $\gamma_\pm$. Admita que o H^+ proveniente da ionização do H_2O é desprezível. Teste seu programa fazendo o cálculo para $K_a^o = 0{,}01$ e compare os resultados com o valor da Figura 11.3, $m(H^+) = 0{,}00173$ mol/kg para $m = 0{,}00200$ mol/kg. (*b*) Explique por que o programa não dará resultados exatos em molalidades extremamente baixas e em molalidades extremamente altas.

11.6 Dados os seguintes valores de $\Delta_f G_{298}^o$/(kJ/mol) provenientes das tabelas do NBS (Seção 5.9): −27,83 para $H_2S(aq)$ sem ionizar, 12,08 para $HS^-(aq)$ e 85,8 para $S^{2-}(aq)$, calcule as constantes de ionização K_a^o dos ácidos H_2S e HS^- em água a 25°C e 1 bar. Compare com os valores experimentais (Problema 11.14). Se as discrepâncias surpreendem, veja a Seção 6.4.

11.7 Calcule a molalidade do H^+ em uma solução aquosa de HCN $1{,}00 \times 10^{-5}$ mol/kg a 25°C e 1 bar, dado que $K_a = 6{,}2 \times 10^{-10}$ mol/kg para o HCN a 25°C.

11.8 Calcule $m(H_3O^+)$ em uma solução aquosa de NaCl 0,20 mol/kg a 25°C.

11.9 O corpo humano está normalmente a 98,6°F = 37,0°C. (*a*) Use a expressão dada no Problema 11.38 para calcular $m(H_3O^+)$ em água pura a 37°C. (*b*) Considerando somente dados do Apêndice, calcule o valor de K_w^o, a 37°C e compare com o valor obtido no item (a). Indique todas as aproximações realizadas.

11.10 Determine $m(H_3O)$ em uma solução aquosa de HCl $1{,}00 \times 10^{-8}$ mol/kg a 25°C.

11.11 Uma solução de concentração 0,200 mol/kg do ácido HX tem $m(H_3O^+) = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol/kg. Calcule K_a para este ácido.

11.12 Calcule a $a(H_2O)$ em uma solução aquosa de NaCl 0,50 mol/kg; Considere $\gamma(H_2O) = 1$.

11.13 Calcule $m(H_3O)$ em uma solução aquosa de $NaC_2H_3O_2$ 0,10 mol/kg, a 25°C, sabendo que $K_a = 1{,}75 \times 10^{-5}$ mol/kg para o $HC_2H_3O_2$, a 25°C. (*Sugestão:* O íon acetato é uma base e reage com a água da seguinte forma: $C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$.) Mostre que a constante de equilíbrio para essa reação é $K_b = K_w/K_a$. Despreze o OH^- proveniente da ionização da água.

11.14 A constante de ionização na água, a 25°C, para o H_2S, é $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/kg. Para o HS^- em água, a 25°C, a constante de ionização é $0{,}8 \times 10^{-17}$ mol/kg (com uma incerteza de um fator de 2). [S. Licht *et al.*, *Anal. Chem.*, **62**, 1356 (1990)]. (*a*) Ignorando os coeficientes de atividade, determine as molalidades do H_3O^+, HS^- e S^{2-} em uma solução aquosa de H_2S 0,100 mol/kg, a 25°C, fazendo aproximações razoáveis para simplificar o cálculo. (*b*) O mesmo que em (*a*), mas incluindo os coeficientes de atividade no cálculo. Para a ionização do HS^-, use a forma da equação de Davies que corresponde a (10.57).

11.15 Dados os valores de $\Delta_f G_{298}^o$/(kJ/mol): −454,8 para $Mg^{2+}(aq)$, −128,0 para $IO_3^-(aq)$ e −587,0 para o par iônico $MgIO_3^+(aq)$, determine $K°$ a 25°C para $Mg^{2+}(aq) + IO_3^-(aq) \rightleftharpoons MgIO_3^+(aq)$.

11.16 Para o $CuSO_4$, a constante de equilíbrio da associação para formar pares de íons do $CuSO_4$ foi determinada a partir de medidas de condutividade como 230 kg/mol em solução aquosa a 25°C. Considere a equação de Davies (10.68) para calcular a molalidade do Cu^{2+}, $\gamma_\pm$ e $\gamma_\pm^\dagger$ [Eq. (10.77)] em uma solução aquosa de $CuSO_4$ 0,0500 mol/kg, a 25°C. (*Sugestão:* Primeiro calcule $\gamma_\pm$ desprezando a associação iônica; então aplique esse valor de $\gamma_\pm$ calculado para determinar uma molalidade aproximada do Cu^{2+}; a seguir, obtenha valores melhores de I_m e $\gamma_\pm$; e, então, recalcule a molalidade do Cu^{2+}. Repita o processo quantas vezes for necessário até obter convergência.)

11.17 Escreva um programa que calcule a molalidade dos pares de íons $MX^{z_++z_-}(aq)$ em uma solução do eletrólito forte $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ para uma dada concentração nominal, em molalidade, do eletrólito, usando como entrada um valor da constante de equilíbrio de formação de pares de íons. Considere a equação de Davies para determinar γ_+ e γ_- [veja a frase que segue (10.68)]. Veja o Problema 11.16 para ajuda. Teste o programa com alguns valores da Figura 10.10.

11.18 Construa uma planilha eletrônica e utilize a rotina Solver para resolver o exemplo do HOI (Exemplo 11.3 na Seção 11.3). Ad-

mita os coeficientes de atividade iguais a 1, mas não faça nenhuma outra aproximação. Evite manipulações algébricas. Satisfaça as expressões da constante de equilíbrio, a condição de eletroneutralidade e a conservação da matéria para o grupo IO.

11.19 Quando dois ou mais equilíbrios iônicos ocorrem simultaneamente, o seguinte procedimento pode ser utilizado. **1.** Escreva a expressão da constante de equilíbrio para cada reação. **2.** Escreva a condição de neutralidade elétrica da solução. **3.** Escreva as relações que expressam a conservação da matéria para as substâncias adicionadas à solução. **4.** Resolva o conjunto de equações simultâneas, fazendo aproximações razoáveis onde for possível. Para uma solução aquosa diluída de um ácido fraco HX com concentração nominal, em molalidade, m: (*a*) faça as etapas 1 e 2, supondo que $a(H_2O) = 1$ e $\gamma = 1$ para cada íon (não despreze a ionização da água); (*b*) faça a etapa 3 para o grupo de átomos X (que ocorre em HX e X^-); (*c*) manipule o conjunto das quatro equações simultâneas resultantes com quatro incógnitas de modo a eliminar todas as molalidades, exceto $m(H_3O^+)$, para mostrar que

$$y^3 + K_a y^2 - (K_w + mK_a)y - K_a K_w = 0$$

onde $y \equiv m(H_3O^+)$. Essa é uma equação cúbica que pode ser resolvida para dar $m(H_3O^+)$.

11.20 Resolva o exemplo do HOI (Exemplo 11.3 na Seção 11.3) usando a rotina Solver de uma planilha eletrônica para resolver a equação cúbica no Probl. 11.19.

11.21 Sejam $K_{c,a}$ e $K_{m,a}$ as constantes de equilíbrio de ionização do ácido HX na escala de concentração e na escala de molalidade, respectivamente. (*a*) Aplique a relação $\gamma_{c,i}c_i = \rho_A \gamma_{m,i} m_i$ (demonstrada no Probl. 10.23) para mostrar que $K_{c,a}/K_{m,a} = \rho_A$. Como $\rho_A = 0{,}997$ kg/dm³ para a água, a 25°C, $K^\circ_{c,a}$ e $K^\circ_{m,a}$ têm essencialmente o mesmo valor numérico para soluções aquosas. (*b*) Mostre que em uma solução diluída, $c_i/m_i \approx \rho_A$. Portanto, a molalidade em mol/kg e a concentração em mol/dm³ são aproximadamente iguais numericamente para cada soluto em soluções aquosas diluídas. (*c*) Mostre que $\gamma_{c,i} \approx \gamma_{m,i}$ em soluções aquosas diluídas.

11.22 Para a reação de associação $M^{z_+} + X^{z_-} \rightleftharpoons MX^{z_+ + z_-}$ em solução, a teoria de Fuoss da formação de pares de íons dá a seguinte expressão (*em unidades do SI*) para a constante de equilíbrio na escala de concentração:

$$K_c = \tfrac{4}{3}\pi a^3 N_A \exp b \qquad (11.39)$$

onde N_A é a constante de Avogadro, a é o diâmetro iônico médio (como na teoria de Debye-Hückel) e

$$b \equiv z_+|z_-|e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{r,A}akT \qquad (11.40)$$

onde os símbolos em (11.40) são definidos como em (10.59). [Para a dedução de (11.39), veja R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5059 (1958).] Para o valor $a = 4{,}5$ Å, considere a equação de Fuoss para calcular a constante de equilíbrio de associação iônica K_c em soluções aquosas, a 25°C, para: (*a*) eletrólitos 1:1; (*b*) eletrólitos 2:1; (*c*) eletrólitos 2:2; (*d*) eletrólitos 3:2. (*Sugestão:* Seja cuidadoso com as unidades de a. Observe que as unidades tradicionais de K_c são dm³/mol.) Medidas de condutividade mostram que em soluções aquosas, a 25°C, a constante de equilíbrio de associação iônica é normalmente da ordem de 0,3 dm³/mol para eletrólitos 1:1, 5 dm³/mol para eletrólitos 2:1, 200 dm³/mol para eletrólitos 2:2 e 4000 dm³/mol para eletrólitos 3:2. A concordância entre os resultados obtidos usando equação de Fuoss com esses valores experimentais é boa?

Seção 11.4

11.23 Determine a atividade a 25°C do NaCl(s) a 1, 10, 100 e 1000 bar. A massa específica do NaCl, a 25°C e 1 bar, é 2,16 g/cm³.

11.24 Para o $AgBrO_3$ em água a 25°C e 1 bar, $K_{ps} = 5{,}38 \times 10^{-5}$ mol²/kg². Determine a solubilidade do $AgBrO_3$ em água a 25°C. Despreze a formação de pares de íons.

11.25 Para o CaF_2, a 25°C e 1 bar, em água, $K_{ps} = 3{,}2 \times 10^{-11}$. Determine a solubilidade do CaF_2 em água a 25°C e 1 bar. Nessa solução diluída, a formação de pares de íons pode ser desprezada.

11.26 Determine K_{ps} do BaF_2 em água, a 25°C e 1 bar, dados os seguintes valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$/(kJ/mol): −560,77 para o $Ba^{2+}(aq)$, −278,79 para o $F^-(aq)$, −1156,8 para o $BaF_2(s)$.

11.27 (*a*) A partir dos dados de $\Delta_f G^\circ$ do Apêndice, calcule o K_{ps} do KCl em água a 25°C. (*b*) Uma solução saturada de KCl em água a 25°C tem uma molalidade de 4,82 mol/kg. Determine $\gamma_\pm$ para o KCl em uma solução aquosa saturada a 25°C.

11.28 A constante de equilíbrio de formação de pares de íons para o $CaSO_4$ em água a 25°C é 190 kg/mol. A solubilidade do $CaSO_4$ em água a 25°C é 2,08 g por quilograma de água. Determine K_{ps} para o $CaSO_4$ em água a 25°C. (*Sugestão:* Obtenha uma estimativa inicial da molalidade do par de íons e das molalidades dos íons ignorando os coeficientes de atividade. Obtenha uma estimativa inicial de I_m e use esse valor para obter uma estimativa inicial de $\gamma_\pm$. Recalcule então as molalidades iônicas. A seguir, calcule um valor melhor de $\gamma_\pm$ e recalcule as molalidades iônicas. Repita os cálculos até que a convergência seja obtida. Calcule então K_{ps}.)

11.29 A partir dos dados do Apêndice, calcule a pressão de equilíbrio do CO_2 sobre $CaCO_3$(calcita) a 25°C.

11.30 A constante de equilíbrio da reação $Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightleftharpoons 3FeO(s) + CO_2(g)$ é 1,15 a 600°C. Determine a composição de equilíbrio de uma mistura de 2,00 mol de Fe_3O_4, 3,00 mol de CO, 4,00 mol de FeO e 5,00 mol de CO_2 a 600°C. Admita que a pressão é suficientemente baixa para que os gases se comportem idealmente.

11.31 (*a*) Uma massa de 5,0 g de $CaCO_3(s)$ é colocada em um recipiente de 4000 cm³ a 1073 K. Determine as quantidades finais de $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$ e $CO_2(g)$ presentes. Use a K° do Probl. 11.37. (*b*) O mesmo que em (*a*), exceto que a massa inicial de $CaCO_3$ é de 0,50 g.

11.32 A reação $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ tem $K^\circ = 0{,}244$ a 800°C. Um recipiente de 4,00 L contém inicialmente, a 800°C, somente $CO_2(g)$ a uma pressão P. Uma massa de 0,500 g de $CaO(s)$ é adicionada ao recipiente. Determine as quantidades em equilíbrio de $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$ e $CO_2(g)$ se a pressão inicial de CO_2, P, é (*a*) 125 torr; (*b*) 235 torr; (*c*) 825 torr.

Seção 11.5

11.33 Considere os dados do Apêndice para determinar K°_{298} para a reação de gases não ideais $2HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$.

11.34 A 450°C e 300 bar, os coeficientes de fugacidade calculados a partir dos gráficos da lei de estados correspondentes são $\phi_{N_2} = 1{,}14$, $\phi_{H_2} = 1{,}09$ e $\phi_{NH_3} = 0{,}91$. A constante de equilíbrio para $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ a 450°C é $K^\circ = 4{,}6 \times 10^{-5}$. Usando a regra de Lewis-Randall para estimar os coeficientes de fugacidade da mistura, calcule a composição de equilíbrio de um sistema que inicialmente contém 1,00 mol de N_2 e 3,00 mol de H_2, e que é mantido a 450°C e 300 bar. (*Sugestão:* A equação de quarto grau que se

obtém pode ser reduzida a uma equação de segundo grau tomando-se a raiz quadrada de ambos os lados da equação.)

11.35 As temperaturas críticas para NH_3, N_2 e H_2 são 405,6; 126,2 e 33,3 K, respectivamente, e as pressões críticas são 111,3; 333 e 12,8 atm, respectivamente. Para o NH_3, $\Delta_f G^\circ_{700}$ é 6,49 kcal/mol. Use a regra de Lewis-Randall e os gráficos da lei dos estados correspondentes para os coeficientes de fugacidade (Seção 10.10) de modo a calcular a composição de equilíbrio, a 700 K, de um sistema que inicialmente consiste em 1,00 mol de NH_3 se P é fixada em 500 atm. *Observação:* Para o H_2, de modo a melhorar o ajuste dos coeficientes de fugacidade observados aos gráficos da lei dos estados correspondentes, usamos $T/(T_c + 8\text{ K})$ e $P/(P_c + 8\text{ atm})$ no lugar das expressões usuais da temperatura e da pressão reduzidas. (*Sugestão:* A equação de quarto grau obtida na resolução deste problema pode ser reduzida a uma equação de segundo grau tomando-se a raiz quadrada de ambos os lados da equação.)

Seção 11.6

11.36 Considerando a aproximação $\log_{10}\gamma_i = 0{,}1I_m/m^\circ$ para solutos sem carga em soluções aquosas a 25°C, refaça os Exemplos 11.1 e 11.2 da Seção 11.3, partindo das soluções que foram determinadas.

Seção 11.7

11.37 As pressões de equilíbrio do CO_2 sobre $CaCO_3(s)$ e $CaO(s)$ em várias temperaturas são:

P/torr	23,0	70	183	381	716
T/K	974	1021	1073	1125	1167

(*a*) Determine, a 800°C (1073 K), ΔG°, ΔH° e ΔS° para $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$. Não utilize dados do Apêndice. (*b*) Calcule a pressão do CO_2 sobre uma mistura de $CaCO_3$–CaO a 1000°C.

11.38 A constante de ionização da água na escala de molalidade pode ser representada como a seguinte função da temperatura:

$$\log K^\circ_w = 948{,}8760 - 24746{,}26(\text{K}/T) - 405{,}8639\log(T/\text{K}) + 0{,}48796(T/\text{K}) - 0{,}0002371(T/\text{K})^2$$

[Veja H. L. Clever, *J. Chem. Educ.*, **45**, 231 (1968) para uma revisão do trabalho experimental envolvendo K_w.] Determine ΔG°, ΔS° e ΔH° para a ionização da água a 25°C. Não utilize dados do Apêndice.

11.39 Considere os valores −5,4 e 1,4 cm³/mol para o $H^+(aq)$ e para o $OH^-(aq)$, respectivamente, estimados para $\bar{V}_i^\infty$ a 25°C, juntamente com a massa específica da água, 0,997 g/cm³ para calcular K°_w para $H_2O \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$ a 25°C e 200 bar. Considere o H_2O como uma espécie em solução, de modo que o H_2O contribua para $\Delta V^\circ_{\text{solução}}$. Assinale qualquer aproximação feita. Compare com o valor experimental de $1{,}18 \times 10^{-14}$.

11.40 Para o ácido acético em água, a 25°C, a razão entre as constantes de ionização $K^\circ_a(400\text{ bar})/K^\circ_a(1\text{ bar})$ é 1,191 [D. A. Lown *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2073 (1968)]. (*a*) Determine ΔV° para a ionização do CH_3COOH. Assinale todas as aproximações realizadas. (*b*) Calcule a pressão necessária para duplicar K°_a.

11.41 (*a*) Use a Eq. (11.32) para demonstrar que

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ_m}{\partial T}\right)_P = \frac{\nu_A H^*_{m,A} + \Sigma_{i\neq A}\,\nu_i \bar{H}_i^\infty}{RT^2} = \frac{\Delta H^\infty}{RT^2}$$

onde A é o solvente. (*b*) Demonstre que $K_c/K_m = \rho_A^b$, onde $b \equiv \Sigma_{i\neq A}\,\nu_i$. (Use um resultado do Probl. 10.23). (*c*) Considere os resultados de (*a*) e (*b*) para demonstrar que

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ_c}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\infty}{RT^2} - \alpha_A \sum_{i\neq A} \nu_i$$

(*d*) Empregue (11.32) e o resultado de (*c*) para mostrar que $\bar{H}^\circ_{c,i} = \bar{H}_i^\infty - RT^2\alpha_A$, para $i \neq A$.

11.42 Para qual das seguintes reações a constante de equilíbrio é uma função da pressão? (*a*) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$; (*b*) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$; (*c*) $NH_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$.

Seção 11.9

11.43 Mostre que $\Delta G^{\circ\prime} = \Delta G^\circ - 16{,}118\nu(H^+)RT$, onde $\Delta G^{\circ\prime}$ é definido por (11.37).

11.44 Para o NH_3, $\Delta_f G^\circ_{500}$ é 4,83 kJ/mol. Para uma mistura de 4,00 mol de H_2, 2,00 mol de N_2 e 1,00 mol de NH_3, mantida a 500 K e 3,00 bar, determine $(\partial G/\partial\xi)_{T,P}$ para a reação $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Admita que os gases são ideais. Para essa mistura, a reação avançará espontaneamente para a direita ou para a esquerda?

Aspectos Gerais

11.45 Vimos na Seção 6.6 que a adição, a T e P constantes, de um reagente a um equilíbrio em fase gasosa pode deslocar o equilíbrio de modo a produzir mais da espécie adicionada. Para uma reação em solução líquida *diluída*, poderia a adição de um *soluto* deslocar o equilíbrio para produzir mais desse soluto? (Admita a aproximação de que os coeficientes de atividade podem ser considerados iguais a 1 e use o resultado do Probl. 6.50.)

11.46 (*a*) Verifique que ΔG° para o processo *i*(*solução*) → *i*(*gás*) satisfaz a $\Delta G^\circ = -RT\ln(K_i/P^\circ)$, onde K_i é a constante da lei de Henry para a substância *i* no solvente. Assim, K_i/P°, que é igual a $(P_i/P^\circ)/x_i^l$ para uma solução diluída ideal [Eq. (9.63)], pode ser visto como a constante de equilíbrio para *i*(*solução*) → *i*(*gás*). (*b*) Dados os seguintes dados de $\Delta_f G^\circ_{298}$/(kJ/mol) das tabelas do NBS, calcule $K_{i,m}$ para o O_2 em água e para o CH_4 em água a 25°C e 1 bar: 16,4 para o $O_2(aq)$, −50,72 para o $CH_4(g)$, −34,33 para o $CH_4(aq)$. Como o estado-padrão na escala de molalidade é o usado para os solutos em solução aquosa, a constante da lei de Henry calculada é $K_{i,m}$, onde $P_i = K_{i,m}m_i$ (Seção 9.8).

11.47 Verdadeiro o falso? (*a*) A adição, a T e P constantes, de um gás quimicamente inerte (por exemplo, He) a uma mistura gasosa em equilíbrio químico nunca deslocará o equilíbrio. (*b*) Para uma mistura de reação em um sistema fechado, mantida a T e P constantes, o sinal de $(\partial G/\partial\xi)_{T,P}$ determina em que sentido a reação avança; se $(\partial G/\partial\xi)_{T,P} < 0$, a reação avança no sentido direto, enquanto se $(\partial G/\partial\xi)_{T,P} > 0$, a reação avança no sentido inverso. (*c*) Um ácido fraco se encontra totalmente dissociado no limite de diluição infinita em solução aquosa. (*d*) Se ΔG° para uma reação qualquer é positiva, nenhuma reação ocorrerá quando os reagentes são misturados a T e P constantes. (*e*) O estado-padrão de uma espécie é escolhido sempre como a substância pura. (*f*) ΔG° se refere sempre a uma transição dos reagentes *puros* em seu estado-padrão para produtos *puros* em seu estado-padrão. (*g*) $\Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ/T$.

CAPÍTULO

12 Equilíbrio de Fases em Sistemas Multicomponentes

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

O equilíbrio de fases em sistemas com um componente foi discutido no Capítulo 7. Agora vamos considerar o equilíbrio de fases em sistemas com vários componentes, que tem aplicações importantes na química, na engenharia química, na ciência dos materiais e geologia.

12.1 PROPRIEDADES COLIGATIVAS

Iniciamos com um grupo de propriedades interrelacionadas de soluções que são chamadas de **propriedades coligativas** (do latim *colligatus*, que significa "unidos"). Quando um soluto é adicionado a um solvente puro A, a fração molar de A diminui. A relação $(\partial\mu_A/\partial x_A)_{T,P,n_{i\neq A}} > 0$ [Eq. (4.90)] mostra que uma diminuição de x_A ($dx_A < 0$) faz com que ocorra uma diminuição do potencial químico de A ($d\mu_A < 0$). Portanto, a adição de um soluto, a T e P constantes, diminui o potencial químico do solvente μ_A para um valor abaixo de μ_A^*. Essa variação do potencial químico do solvente muda a pressão de vapor, o ponto de ebulição normal e o ponto de congelamento normal, e provoca o fenômeno da pressão osmótica. Essas quatro propriedades são chamadas propriedades coligativas. Cada uma envolve um equilíbrio entre fases.

O potencial químico μ_A é uma medida da tendência de A a escapar da solução, então a diminuição de μ_A significa que a pressão parcial P_A no vapor em equilíbrio com a solução é menor que a pressão de vapor de A puro, P_A^*. A seção seguinte discute esse abaixamento da pressão de vapor.

12.2 DIMINUIÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR

Considere uma solução de um soluto não volátil em um solvente. Um soluto **não volátil** é aquele cuja contribuição para a pressão de vapor da solução é insignificante. Essa condição será válida para a maioria dos solutos sólidos, mas não para solutos líquidos ou gasosos. A pressão de vapor P da solução deve-se, então, somente ao solvente A. Para simplificar, vamos supor que as pressões são baixas o suficiente para tratar todos os gases como ideais. Se assim não for, as pressões são substituídas pelas fugacidades.

A partir da Eq. (10.16) para soluções de não eletrólitos e da Eq. (10.56) para soluções de eletrólitos, escreve-se a pressão de vapor da solução como

$$P = P_A = \gamma_A x_A P_A^* \qquad \text{soluto não volátil} \qquad (12.1)$$

onde é usada a escala de fração molar para o coeficiente de atividade γ_A do solvente. A variação da pressão de vapor ΔP comparada com a pressão de A puro é $\Delta P = P - P_A^*$. O uso de (12.1) dá

$$\Delta P = (\gamma_A x_A - 1)P_A^* \qquad \text{soluto não volátil} \qquad (12.2)$$

Conforme vimos na Seção 10.3, a medição da pressão de vapor da solução possibilita a determinação de γ_A. O uso da equação de Gibbs-Duhem, então, dá o γ do soluto.

Se a solução é muito diluída, então, $\gamma_A \approx 1$ e

$$\Delta P = (x_A - 1)P_A^* \qquad \text{solução dil. ideal, soluto não volátil} \qquad (12.3)$$

Para um único soluto que não se dissocia, $1 - x_A$ é igual a x_B, à fração molar do soluto, e $\Delta P = x_B P_A^*$. Nessas condições, ΔP é independente da natureza de B e depende somente de sua fração molar em solução. A Fig. 12.1 é a representação gráfica de ΔP em função de x_B para a sacarose(*aq*) a 25°C. A curva pontilhada é para uma solução diluída ideal.

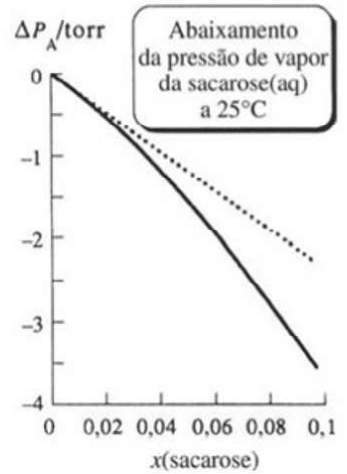



Figura 12.1

Abaixamento da pressão de vapor ΔP em função da fração molar da sacarose para soluções aquosas de sacarose a 25°C (curva contínua). A curva pontilhada é para uma solução diluída ideal.

12.3 ABAIXAMENTO DO PONTO DE CONGELAMENTO E ELEVAÇÃO DO PONTO DE EBULIÇÃO

O ponto de ebulição normal (Capítulo 7) de um líquido puro ou uma solução é a temperatura na qual sua pressão de vapor é igual a 1 atm. Um soluto não volátil diminui a pressão de vapor (Seção 12.2). Assim, há necessidade de uma temperatura maior para a pressão de vapor da solução atingir 1 atm e o ponto de ebulição normal é elevado acima daquele do solvente puro.

A adição de um soluto a A geralmente diminui o ponto de congelamento. A Fig. 12.2 representa graficamente μ_A para o sólido puro A, líquido puro A e A em solução (sol) em função da temperatura a uma pressão fixa de 1 atm. No ponto de congelamento normal de A puro, T_f^*, as fases A(*s*) e A(*l*) estão em equilíbrio e seus potenciais químicos são iguais: $\mu_{A(s)}^* = \mu_{A(l)}^*$. Abaixo de T_f^*, o sólido puro A é mais estável que o líquido puro A e $\mu_{A(s)}^* < \mu_{A(l)}^*$, pois a fase pura mais estável é aquela com o μ mais baixo (Seção 7.2). Acima de T_f^*, A(*l*) é mais estável que o A(*s*) e $\mu_{A(l)}^* < \mu_{A(s)}^*$. A adição do soluto a A(*l*), a *T* e *P* constantes, sempre diminui μ_A (Seção 12.1); assim, $\mu_{A(sol)} < \mu_{A(l)}^*$ em qualquer *T* dada, conforme mostra a figura. Isso faz com que a interseção das curvas de A(*sol*) e A(*s*) ocorra em uma *T* inferior a da interseção das curvas de A(*l*) e A(*s*). O ponto de congelamento T_f da solução (que ocorre quando $\mu_{A(sol)} = \mu_{A(s)}^*$, desde que A puro congele na solução) é, dessa forma, menor que o ponto de congelamento do A(*l*) puro, T_f^*. A diminuição de μ_A estabiliza a solução e diminui a tendência de A escapar da solução por congelamento.

Agora vamos calcular o abaixamento do ponto de congelamento devido ao soluto B no solvente A. Vamos supor que apenas o sólido puro A congela na solução quando é resfriado até seu ponto de congelamento (Fig. 12.3). Essa é a situação mais comum. Para outros casos, veja a Seção 12.8. A condição de equilíbrio no ponto de congelamento normal (isto é, 1 atm) é aquela em que os potenciais químicos do sólido puro A e de A na solução têm que ser iguais. O μ_A na solução é $\mu_{A(sol)} = \mu_{A(l)}^\circ + RT \ln a_A = \mu_{A(l)}^* + RT \ln a_A$ [Eq. (10.4) e (10.9)], onde $\mu_{A(l)}^*$ é o potencial químico do líquido puro A e a_A é a atividade de A na solução. Igualando $\mu_{A(s)}^*$ e $\mu_{A(sol)}$ no ponto de congelamento normal T_f da solução, temos

Figura 12.2

Potencial químico de A como uma função de *T* (a *P* constante) para o sólido puro A, líquido puro A e A em solução (curva tracejada). A diminuição de μ_A pela adição de soluto a A(*l*) diminui o ponto de congelamento de T_f^* para T_f.

$$\mu_{A(s)}^*(T_f, P) = \mu_{A(sol)}(T_f, P)$$

$$\mu_{A(s)}^*(T_f, P) = \mu_{A(l)}^*(T_f, P) + RT_f \ln a_A$$

onde *P* é 1 atm. O potencial químico μ^* de uma substância pura é igual à sua energia Gibbs molar G_m^* [Eq. (4.86)]; assim,

$$\ln a_A = \frac{G_{m,A(s)}^*(T_f) - G_{m,A(l)}^*(T_f)}{RT_f} = -\frac{\Delta_{fus} G_{m,A}(T_f)}{RT_f} \tag{12.4}$$

onde $\Delta_{fus} G_{m,A} \equiv G_{m,A(l)}^* - G_{m,A(s)}^*$ é ΔG_m para a fusão de A. Como *P* é fixado em 1 atm, a dependência que G_m^* tem em relação à pressão é omitida.

O ponto de congelamento T_f da solução é uma função da atividade a_A de A em solução. Alternativamente, podemos considerar T_f como a variável independente e a_A como uma função de T_f. Agora derivamos (12.4) com respeito a T_f a *P* constante. No Capítulo 6, derivamos $\ln K_P^\circ = -\Delta G^\circ/RT$ [Eq. (6.14)] em relação a *T* para obter $(d/dT)(\ln K_P^\circ) = (d/dT)(-\Delta G^\circ/RT) = \Delta H^\circ/RT^2$ [Eq. (6.36)] para uma reação química. Podemos considerar o processo de fusão A(*s*) → A(*l*), à pressão P° e temperatura T_f, como uma reação com A(*s*) como o reagente e A(*l*) como o produto. Portanto, a mesma dedução que deu $d(-\Delta G^\circ/RT)/dT = \Delta H^\circ/RT^2$ pode ser aplicada ao processo de fusão dando

$$\frac{d}{dT_f}\left(\frac{-\Delta_{fus} G_{m,A}(T_f)}{RT_f}\right) = \frac{\Delta_{fus} H_{m,A}(T_f)}{RT_f^2}$$

Tomando $(\partial/\partial T_f)$ de (12.4), obtemos

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_f}\right)_P = \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}(T_f)}{RT_f^2} \tag{12.5}$$

$$d \ln a_A = (\Delta_{fus}H_{m,A}/RT_f^2)\,dT_f \qquad P \text{ constante} \tag{12.6}$$

onde $\Delta_{fus}H_{m,A}(T_f)$ é a entalpia molar de fusão de A puro a T_f e 1 atm. [Uma vez que a atividade do sólido puro A, a 1 atm, é 1 (Seção 11.4), a_A pode ser visto como a constante de equilíbrio $K°$ da Eq. (11.6) para A(s) $\rightleftharpoons$ A(sol) e (12.5) é a equação de van't Hoff (11.32) para A(s) $\rightleftharpoons$ A(sol); o estado-padrão de A(sol) é o líquido puro A, então $\Delta_{fus}H_{m,A}$ é o $\Delta H°$ para A(s) $\rightleftharpoons$ A(sol).]

A integração de (12.6) do estado 1 até o estado 2 dá

$$\ln \frac{a_{A,2}}{a_{A,1}} = \int_1^2 \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}(T_f)}{RT_f^2}\,dT_f$$

Figura 12.3

A figura superior mostra o sólido A em equilíbrio com uma solução de A + B na temperatura de congelamento da solução T_f. A figura inferior mostra o sólido A em equilíbrio como o líquido puro A no ponto de congelamento de A puro, T_f^*.

Seja o estado 1 o A puro. Então, $T_{f,1} = T_f^*$, o ponto de congelamento do A puro, e $a_{A,1} = 1$, pois μ_A (que é igual a $\mu_A^* + RT \ln a_A$) fica igual a μ_A^*, quando $a_A = 1$. Seja o estado 2 um estado geral com atividade $a_{A,2} = a_A$ e $T_{f,2} = T_f$. Usando $a_A = \gamma_A x_A$ [Eq. (10.5)], onde x_A é a fração molar do solvente na solução e γ_A é o coeficiente de atividade do solvente, na escala de fração molar, na solução, cujo ponto de congelamento é T_f, temos

$$\ln \gamma_A x_A = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}(T)}{RT^2}\,dT \qquad P \text{ constante} \tag{12.7}$$

onde a variável que muda de integração (Seção 1.8) foi trocada de T_f para T.

Se existe apenas um soluto B na solução, e se B não é nem associado nem dissociado, então $x_A = 1 - x_B$ e

$$\ln \gamma_A x_A = \ln \gamma_A + \ln x_A = \ln \gamma_A + \ln (1 - x_B) \tag{12.8}$$

A série de Taylor para ln x é [Eq. (8.36)]: $\ln x = (x-1) - (x-1)^2/2 + \cdots$. Com $x = 1 - x_B$, essa série fica

$$\ln (1 - x_B) = -x_B - x_B^2/2 - \cdots$$

Teorias da mecânica estatística para soluções e dados experimentais mostram que ln γ_A pode ser expandido como (*Kirkwood e Oppenheim*, p. 176-177):

$$\ln \gamma_A = B_2 x_B^2 + B_3 x_B^3 + \cdots \qquad \text{solução de não eletrólito} \tag{12.9}$$

onde $B_2, B_3, \ldots$ são funções de T e P. A substituição dessas duas séries em (12.8) dá

$$\ln \gamma_A x_A = -x_B + (B_2 - \tfrac{1}{2})x_B^2 + \cdots \tag{12.10}$$

Vamos agora considerar o caso particular das soluções diluídas ideais. Nesse caso, x_B é muito pequeno, e os termos em x_B^2 e potências superiores em (12.10) são insignificantes em comparação com o termo $-x_B$. (Se $x_B = 10^{-2}$, então, $x_B^2 = 10^{-4}$.) Assim,

$$\ln \gamma_A x_A = -x_B \qquad \text{solução dil. ideal} \tag{12.11}$$

Para uma solução muito diluída, a variação do ponto de congelamento $T_f - T_f^*$ será muito pequena e T vai se alterar apenas ligeiramente na integral em (12.7). A grandeza $\Delta_{fus}H_{m,A}(T)$, dessa forma, vai se alterar muito pouco e podemos aproximá-la como sendo constante e igual a $\Delta_{fus}H_{m,A}$ a T_f^*. Substituindo (12.11) em (12.7), retirando $\Delta_{fus}H_{m,A}/R$ da integral e usando $\int (1/T^2)dT = -1/T$, obtemos para (12.7)

$$-x_B = \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}(T_f^*)}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right) = \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}}{R}\left(\frac{T_f - T_f^*}{T_f^* T_f}\right) \tag{12.12}$$

A grandeza $T_f - T_f^*$ é o **abaixamento do ponto de congelamento** ΔT_f:

$$\Delta T_f \equiv T_f - T_f^* \tag{12.13}$$

Como T_f está próximo de T_f^*, o produto $T_f^* T_f$ em (12.12) pode ser substituído por $(T_f^*)^2$ com erro desprezível para soluções diluídas ideais (Problema 12.10); a Eq. (12.12) fica então

$$\Delta T_f = -x_B R(T_f^*)^2 / \Delta_{fus} H_{m,A} \tag{12.14}$$

Temos $x_B = n_B/(n_A + n_B) \approx n_B/n_A$, uma vez que $n_B \ll n_A$. A molalidade do soluto é $m_B = n_B/n_A M_A$, onde M_A é a massa molar do solvente. Logo, para essa solução muito diluída, temos $x_B = M_A m_B$, e (12.14) se torna

$$\Delta T_f = -\frac{M_A R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus} H_{m,A}} m_B$$

$$\Delta T_f = -k_f m_B \qquad \text{solução dil. ideal, A puro congela} \tag{12.15*}$$

onde a **constante crioscópica** k_f do solvente é definida por

$$k_f \equiv M_A R(T_f^*)^2 / \Delta_{fus} H_{m,A} \tag{12.16}$$

Observe na dedução de (12.15) que sua validade não requer que o soluto seja não volátil.

Para a água, $\Delta_{fus} H_m$ a 0ºC é 6007 J/mol e

$$k_f = \frac{(18{,}015 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol})(8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})(273{,}15\ \text{K})^2}{6007\ \text{J mol}^{-1}} = 1{,}860\ \text{K kg/mol}$$

Alguns outros valores de k_f em K kg/mol são: benzeno, 5,1; ácido acético, 3,8; cânfora, 40.

Uma aplicação do abaixamento do ponto de congelamento é a determinação das massas molares de não eletrólitos. Para determinar a massa molar de B, mede-se ΔT_f para uma solução diluída de B no solvente A e calcula-se a molalidade de B, m_B, a partir de (12.15). O uso de $m_B = n_B/w_A$ [Eq. (9.3)], onde w_A é a massa do solvente, então, dá n_B, o número de mols de B na solução. A massa molar M_B é, então, determinada a partir de $M_B = w_B/n_B$ [Eq. (1.4)], onde w_B é a massa conhecida de B na solução. Como (12.15) se aplica apenas a uma solução diluída ideal, uma determinação exata da massa molar requer que ΔT_f seja determinado para algumas molalidades. A seguir, representa-se graficamente os valores de M_B calculados em função de m_B e extrapola-se para $m_B = 0$. Aplicações práticas do abaixamento do ponto de congelamento incluem o uso de sal para fundir o gelo e neve e a adição de anticongelante (etilenoglicol, $HOCH_2CH_2OH$) à água nos radiadores de automóveis.

Alguns organismos que habitam ambientes abaixo de 0ºC utilizam o abaixamento do ponto de congelamento para evitar que os fluidos de seu corpo congelem. Solutos sintetizados por organismos que provocam o abaixamento de ponto de congelamento em resposta ao frio incluem o glicerol [$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$], o etilenoglicol, e vários açúcares. Por exemplo, a concentração de glicerol nas larvas da vespa "goldenrod gall" (inseto que ataca a solidago altíssima) é próxima de zero nos meses do verão, mas aumenta até 19% em massa nos meses do inverno. Uma estratégia alternativa empregada por muitos peixes, insetos e plantas é fazer com que proteínas anticongelantes mantenham seus fluidos em um estado líquido superresfriado metaestável (Seção 7.4) de 1 a 10 K abaixo do ponto de congelamento. As proteínas anticongelantes ligam-se à superfície de pequenos cristais de gelo, evitando seu crescimento.

EXEMPLO 12.1 Massa molar a partir do abaixamento do ponto de congelamento

A constante crioscópica do benzeno é 5,07 K kg/mol. Uma solução 0,450% de enxofre monoclínico em benzeno congela 0,088 K abaixo do ponto de congelamento do benzeno puro. Determine a fórmula molecular do enxofre em benzeno.

A solução é muito diluída, e vamos supor que seja diluída ideal. 100,000 g da solução contêm 0,450 g de enxofre e 99,550 g de benzeno. A partir de $\Delta T_f = -k_f m_B$, a molalidade do enxofre é

$$m_B = -\frac{\Delta T_f}{k_f} = -\frac{-0{,}088 \text{ K}}{5{,}07 \text{ K kg/mol}} = 0{,}0174 \text{ mol/kg}$$

Porém, $m_B = n_B/w_A$ [Eq. (9.3)], então o número de mols de enxofre é

$$n_B = m_B w_A = (0{,}0174 \text{ mol/kg})(0{,}09955 \text{ kg}) = 0{,}00173 \text{ mol}$$

A massa molar do enxofre é

$$M_B = w_B/n_B = (0{,}450 \text{ g})/(0{,}00173 \text{ mol}) = 260 \text{ g/mol}$$

A massa atômica do S é 32,06. Como 260/32,06 = 8,1 ≈ 8, a fórmula molecular é S_8.

Exercício

Para o D_2O (onde D ≡ ^{2}H), o ponto de congelamento normal é 3,82ºC e $\Delta_{fus}H_m(T_f^*)$ = 6305 J/mol. (*a*) Determine k_f para o D_2O. (*b*) Determine o ponto de congelamento de uma solução de 0,954 g de CH_3COCH_3 em 68,40 g de D_2O. Explique por que sua resposta é aproximada. [*Respostas*: (*a*) $2{,}02_6$ K kg/mol; (*b*) 3,33ºC.]

Como uma substância pura congela a uma pressão fixa, a temperatura do sistema permanece constante até que todo o líquido tenha congelado. Como uma solução de B no solvente A congela a uma pressão fixa, o ponto de congelamento continua caindo, já que quando A puro congela, a molalidade de B na solução continua aumentando. Para determinar o ponto de congelamento de uma solução, pode-se empregar o método de curvas de resfriamento (Seção 12.8).

Os pontos de congelamento normalmente são medidos com o sistema aberto para a atmosfera. O ar dissolvido diminui lentamente os pontos de congelamento do A puro e da solução, mas o abaixamento devido ao ar dissolvido será praticamente o mesmo para A puro e para a solução, e se cancelará no cálculo de ΔT_f.

Se diversas espécies estão presentes na solução, então x_A em (12.8) é igual a $1 - \Sigma_{i \neq A} x_i$, onde o somatório se estende sobre todas as espécies de soluto. A Eq. (12.11) se torna $\ln \gamma_A x_A \approx -\Sigma_{i \neq A} x_i$. Para uma solução diluída, temos $x_i \approx M_A m_i$, e a Eq. (12.15) para diversas espécies de soluto fica

$$\Delta T_f = -k_f m_{tot} \qquad \text{solução dil. ideal, A puro congela} \qquad (12.17)$$

onde a molalidade total do soluto é $m_{tot} \equiv \Sigma_{I \neq A} m_i$. Observe que ΔT_f é independente da natureza da espécie na solução, dependendo apenas da molalidade total, desde que a solução seja bastante diluída para ser considerada diluída ideal.

Para soluções de eletrólitos, não se pode utilizar (12.17), uma vez que uma solução de eletrólitos somente se torna uma solução diluída ideal em molalidades baixas demais para produzir um ΔT_f mensurável. Temos que manter γ_A em (12.7) para soluções de eletrólitos. (Veja o Problema 12.13.) Na aproximação grosseira com $\gamma_A = 1$, esperamos que, a partir de (12.17), um eletrólito como o NaCl, que produz dois íons em solução, produza aproximadamente duas vezes o abaixamento do ponto de congelamento de um não eletrólito na mesma molalidade.

Figura 12.4

Erros percentuais de pontos de congelamento calculados a partir da equação de solução diluída ideal (12.17) para soluções de NaCl(*aq*) e C_2H_5OH(*aq*) a 1 atm.

A Fig. 12.4 é uma representação gráfica dos desvios percentuais, $100(\Delta T_f^{\text{dil-id}} - \Delta T_f)/\Delta T_f$, dos abaixamentos do ponto de congelamento de soluções diluídas ideais, $\Delta T_f^{\text{dil-id}}$ $(= -k_f m_{tot})$, a partir de valores observados de ΔT_f para soluções aquosas de C_2H_5OH e NaCl. Os desvios resultam da aproximação $\ln \gamma_A x_A \approx -x_B \approx n_B/n_A$ [Eq. (12.11)], desprezando-se a dependência que $\Delta_{fus}H_{m,A}$ tem da temperatura, e a partir da substituição de $T_f T_f^*$ por $(T_f^*)^2$.

A fórmula de elevação do ponto de ebulição é determinada da mesma maneira que para o abaixamento do ponto de congelamento. Começamos com uma equação parecida com a Eq. (12.4), exceto que $\mu^*_{A(s)}$ é substituído por $\mu^*_{A(v)}$ (onde *v* é vapor) e T_f é substituído por T_{eb}, o ponto de ebulição da solução. A Eq. (12.4) para o abaixamento do ponto de congelamento é $RT_f \ln a_A = -\Delta_{fus}G_{m,A}(T_f)$, enquanto o análogo de (12.4) para elevação do ponto de ebulição é $RT_{eb} \ln a_A = \Delta_{vap}G_{m,A}(T_{eb})$ sem sinal de menos. Passando pelas mesmas etapas que para o

abaixamento do ponto de congelamento, obtém-se equações que correspondem a (12.15) e (12.16):

$$\Delta T_{eb} = k_{eb} m_B \qquad \text{solução dil. ideal, soluto não volátil} \qquad \textbf{(12.18)*}$$

$$k_{eb} \equiv M_A R (T^*_{eb})^2 / \Delta_{vap} H_{m,A} \qquad (12.19)$$

onde $\Delta T_{eb} \equiv T_{eb} - T^*_{eb}$ é a elevação do ponto de ebulição para uma solução diluída ideal e T^*_{eb} é o ponto de ebulição do solvente puro A. A suposição feita em (12.15) de que apenas o A puro congela na solução corresponde à suposição feita em (12.18) de que apenas o A puro se vaporiza da solução, o que significa que o soluto é não volátil. Para a água, $k_{eb} = 0{,}513°C$ kg/mol. A elevação do ponto de ebulição pode ser utilizada para determinar massas molares, mas é menos exata que o abaixamento do ponto de congelamento.

Atualmente, as massas moleculares de não polímeros são mais frequentemente determinadas usando a espectrometria de massas (EM). A massa molecular é o número de massa do pico principal. As técnicas especiais de espectrometria de massas podem medir com exatidão massas moleculares de proteínas. Em ionização de dessorção a laser auxiliada por matriz (MALDI), a proteína em uma baixa concentração em uma matriz sólida de um composto, tal como o ácido 2,5-di-hidroxibenzoico, é exposta a um pulso de radiação a laser. Parte da matriz é vaporizada, colocando, dessa forma, moléculas de proteína na fase gasosa e ionizando as mesmas. Usando EM-MALDI podemos determinar com exatidão massas moleculares de até 500.000. Na ionização por *electrospray* (sigla em inglês ESI), uma solução da proteína é borrifada no espectrômetro de massas e o gás fluente aquecido evapora o solvente das gotículas do *spray*. A EM-ESI pode determinar massas moleculares até 200.000.

12.4 PRESSÃO OSMÓTICA

Pressão Osmótica

Existem membranas semipermeáveis que permitem apenas certas espécies químicas atravessá-las. Imagine uma caixa dividida em duas câmaras por uma membrana semipermeável, rígida, termicamente condutora que permite que o solvente A a atravesse, mas não permite a passagem do soluto B. Na câmara esquerda, colocamos A puro, e na direita, uma solução de B em A (Fig. 12.5). Restringimos A como sendo um não eletrólito.

Admita que as alturas iniciais dos líquidos nos dois tubos capilares sejam iguais. As câmaras se encontram, assim, em pressões iguais: $P_E = P_D$, onde os subscritos significam esquerda e direita. Como a membrana é termicamente condutora, o equilíbrio térmico é mantido: $T_E = T_D = T$. O potencial químico de A à esquerda é μ^*_A. Com T e P iguais nos dois líquidos, a presença do soluto B na solução à direita torna μ_A à direita menor que μ^*_A (Seção 12.1). As substâncias fluem do potencial químico mais alto para o mais baixo (Seção 4.7), e temos $\mu^*_A = \mu_{A,E} > \mu_{A,D}$. Portanto, a substância A fluirá através da membrana a partir da esquerda (solvente puro) para a direita (solução). O líquido no tubo direito sobe, portanto, aumentando a pressão na câmara direita. Temos $(\partial\mu_A/\partial P)_T = \bar{V}_A$ [Eq. (9.31)]. Uma vez que $\bar{V}_A$ é positivo em uma solução diluída (Problema 9.55), o aumento da pressão aumenta $\mu_{A,D}$ até que o equilíbrio é por fim atingido com $\mu_{A,D} = \mu_{A,E}$. Como a membrana é impermeável a B, não existe qualquer relação de equilíbrio para μ_B. Se a membrana fosse permeável a A e B, a condição de equilíbrio teria concentrações iguais de B e pressões iguais nas duas câmaras.

Figura 12.5

Montagem para medição da pressão osmótica.

Sejam P e $P + \Pi$ as pressões de equilíbrio nas câmaras esquerda e direita, respectivamente. Chamamos Π de **pressão osmótica**. Trata-se da pressão extra que deve ser aplicada à solução para tornar μ_A na solução igual a μ^*_A de forma a atingir o equilíbrio de membrana para a espécie A entre a solução e A puro. Na solução, temos $\mu_A = \mu^*_A + RT \ln \gamma_A x_A$ [Eq. (10.6) e (10.9)], e, em equilíbrio,

$$\mu_{A,L} = \mu_{A,R} \qquad (12.20)$$

$$\mu^*_A(P, T) = \mu^*_A(P + \Pi, T) + RT \ln \gamma_A x_A \qquad (12.21)$$

onde não estamos supondo uma solução diluída ideal. Observe que γ_A em (12.21) é o valor a $P + \Pi$ da solução. A partir de $d\mu^*_A = dG^*_{m,A} = -S^*_{m,A}\, dT + V^*_{m,A}\, dP$, temos $d\mu^*_A = V^*_{m,A}\, dP$ a T constante. A integração de P para $P + \Pi$ dá

$$\mu_A^*(P + \Pi, T) - \mu_A^*(P, T) = \int_P^{P+\Pi} V_{m,A}^* \, dP' \quad T \text{ constante} \tag{12.22}$$

onde foi adicionado um primo à variável de integração muda para evitar o uso do símbolo P com dois significados diferentes. A substituição de (12.22) em (12.21) dá

$$RT \ln \gamma_A x_A = -\int_P^{P+\Pi} V_{m,A}^* \, dP' \qquad T \text{ constante} \tag{12.23}$$

O $V_{m,A}^*$ de um líquido varia muito lentamente com a pressão, podendo ser considerado como uma constante, a menos que estejam envolvidas pressões osmóticas muito elevadas. O lado direito de (12.23), então, fica: $-V_{m,A}^*(P + \Pi - P) = -V_{m,A}^*\Pi$, e (12.23) torna-se $RT \ln \gamma_A x_A = -V_{m,A}^*\Pi$, ou

$$\Pi = -(RT/V_{m,A}^*) \ln \gamma_A x_A \tag{12.24}$$

Para uma solução diluída ideal de um soluto B que não é nem associado nem dissociado, γ_A é 1 e $\ln \gamma_A x_A \approx -x_B$ [Eq. (12.11)]. Logo,

$$\Pi = (RT/V_{m,A}^*)x_B \qquad \text{solução dil. ideal} \tag{12.25}$$

Uma vez que a solução é bastante diluída, temos $x_B = n_B/(n_A + n_B) \approx n_B/n_A$ e

$$\Pi = \frac{RT}{V_{m,A}^*} \frac{n_B}{n_A} \qquad \text{solução dil. ideal} \tag{12.26}$$

onde n_A e n_B são os números de mols do solvente e do soluto na solução que está em equilíbrio através da membrana com o solvente puro A. Como a solução é muito diluída, seu volume V é muito quase igual a $n_A V_{m,A}^*$, e (12.26) fica: $\Pi = RTn_B/V$, ou

$$\Pi = c_B RT \qquad \text{solução dil. ideal} \qquad \textbf{(12.27)*}$$

onde a concentração molar c_B é igual a n_B/V. Observe a semelhança formal com a equação de estado para um gás ideal, $P = cRT$, onde $c = n/V$. A Eq. (12.27), que é chamada de *lei de van't Hoff*, é válida no limite de diluição infinita.

Como a molalidade, a concentração molar e a fração molar do soluto são proporcionais uma com a outra em uma solução diluída ideal (Probl. 9.8), as propriedades coligativas de soluções diluídas podem ser expressas usando qualquer uma dessas medidas de composição. A Eq. (12.25) utiliza a fração molar, (12.26) utiliza a molalidade (uma vez que $n_B/n_A = M_A m_B$), e (12.27) utiliza a concentração molar.

A Fig. 12.6 representa graficamente Π em função da concentração do soluto para soluções aquosas de sacarose a 25°C. A curva pontilhada é para uma solução diluída ideal.

Figura 12.6

Pressão osmótica Π de soluções aquosas de sacarose a 25°C graficamente representada em função da concentração de sacarose. A linha pontilhada é para solução diluída ideal.

Para soluções que não são diluídas ideais, a Eq. (12.24) se mantém válida. No entanto, uma expressão diferente (porém equivalente) para Π em soluções diluídas não ideais é frequentemente mais conveniente do que (12.24). Em 1945, McMillan e Mayer desenvolveram uma teoria da mecânica estatística para soluções de não eletrólitos (veja *Hill*, cap. 19). Eles provaram que a pressão osmótica em uma solução diluída não ideal de dois componentes não eletrólitos é dada por

$$\Pi = RT(M_B^{-1}\rho_B + A_2\rho_B^2 + A_3\rho_B^3 + \cdots) \tag{12.28}$$

onde M_B é a massa molar do soluto e ρ_B é a concentração mássica do soluto: $\rho_B \equiv w_B/V$ [Eq. (9.2)], onde w_B é a massa do soluto B. As grandezas $A_2, A_3,\ldots$ são relacionadas às forças intermoleculares soluto-soluto no solvente A e são funções de T (e fracamente de P). Observe a semelhança formal de (12.28) com a equação do virial (8.4) para gases. No limite de diluição infinita, $\rho_B \to 0$ e (12.28) fica $\Pi = RT\rho_B/M_B = RTw_B/M_B V = RTn_B/V = c_B RT$, que é a lei de van't Hoff.

Às vezes, a pressão osmótica é mal interpretada. Considere uma solução de 0,01 mol/kg de glicose em água a 25°C e 1 atm. Quando dizemos que o ponto de congelamento dessa solução é –0,02°C, não está implícito que a temperatura da solução seja na realidade –0,02°C. O ponto de congelamento é aquela temperatura em que a solução está em equilíbrio com a

água sólida pura a 1 atm. Da mesma forma, quando dizemos que a pressão osmótica dessa solução é 0,24 atm (veja o Exemplo 12.2), não está implícito que a pressão na solução seja de 0,24 atm (ou 1,24 atm). Em vez disso, a pressão osmótica é a pressão extra que teria de ser aplicada à solução de forma que, se a solução fosse colocada em contato com uma membrana permeável à água, mas não à glicose, ela estaria em equilíbrio através da membrana com a água pura, conforme na Fig. 12.7.

EXEMPLO 12.2 Pressão osmótica

Determine a pressão osmótica a 25°C e 1 atm de uma solução aquosa de glicose ($C_6H_{12}O_6$) 0,0100 mol/kg.

É uma boa aproximação considerar essa solução diluída de não eletrólito como uma solução diluída ideal. Quase toda a contribuição para massa e volume da solução vem da água, e a massa específica da água é cerca de 1,00 g/cm³. Portanto, uma quantidade dessa solução que contém 1 kg de água terá um volume muito próximo de 1000 cm³ = 1 L, e a concentração molar da glicose é bem aproximada como 0,0100 mol/dm³. (Veja também o Problema 12.21*b*.) A substituição em (12.27) dá

$$\Pi = c_B RT = (0{,}0100 \text{ mol/dm}^3)(82{,}06 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298{,}1 \text{ K})$$

$$\Pi = 0{,}245 \text{ atm} = 186 \text{ torr}$$

onde a unidade de volume em R foi convertida para dm³ para combinar com aquela em c_B. Alternativamente, a Eq. (12.25) ou (12.26) pode ser utilizada para determinar Π. Essas equações fornecem respostas muito próximas daquelas determinadas a partir de (12.27).

Exercício

A 25°C, uma solução preparada pela dissolução de 82,7 mg de um não eletrólito em água e diluição para 100,00 mL tem uma pressão osmótica de 83,2 torr. Determine a massa molecular do não eletrólito. (*Resposta*: 185.)

Observe o valor substancial de Π para a solução muito diluída de 0,01 mol/kg de glicose no presente exemplo. Uma vez que a massa específica da água é 1/13,6 vezes a do mercúrio, uma pressão osmótica de 186 torr (186 mmHg) corresponde a uma altura de 18,6 cm × 13,6 = 250 cm = 2,5 m = 8,2 pés de líquido no tubo da direita na Fig. 12.5. Ao contrário, uma solução aquosa de 0,01 mol/kg apresentará um abaixamento do ponto de congelamento de apenas 0,02 K. O grande valor de Π resulta do fato (ressaltado muitas vezes anteriormente) de que o potencial químico de um composto de uma fase condensada é bastante insensível à pressão. Sendo assim, é preciso um grande valor de Π para mudar o potencial químico de A na solução de forma a ser igual ao potencial químico de A puro à pressão P.

O mecanismo do fluxo osmótico não interessa à termodinâmica, mas vamos mencionar três mecanismos comumente citados: (1) O tamanho dos poros da membrana pode permitir que pequenas moléculas de solvente atravessem, mas não permite a passagem de grandes partículas de soluto. (2) O solvente volátil pode vaporizar para o interior dos poros da membrana e condensar do outro lado, mas o soluto não volátil não se comporta assim. (3) O solvente pode se dissolver na membrana.

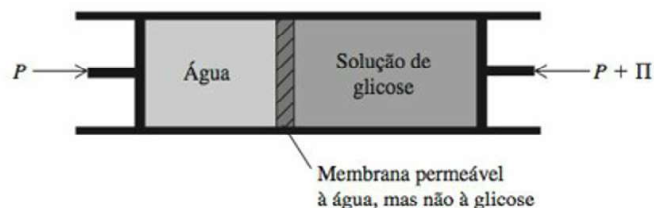



Figura 12.7

Água pura em equilíbrio com a água em uma solução de glicose.

Massas Moleculares de Polímeros

O substancial valor de Π dado por soluções diluídas torna as medições de pressão osmótica valiosas na determinação de massas moleculares de substâncias de alto peso molecular como os polímeros. Para tais substâncias, o abaixamento do ponto de congelamento é pequeno demais para ser útil. Por exemplo, se $M_B = 10^4$ g/mol, uma solução de 1,0 g de B em 100 g de água tem $\Delta T_f = -0{,}002$°C e tem $\Pi = 19$ torr a 25°C.

Soluções poliméricas mostram grandes desvios do comportamento de solução diluída ideal, mesmo a molalidades muito baixas. O grande tamanho das moléculas causa significativas interações soluto-soluto em soluções diluídas de polímeros, de modo que é essencial medir Π em diversas concentrações diluídas e extrapolar para diluição infinita para determinar a verdadeira massa molecular do polímero. O valor de Π é dado pela expressão de McMillan-Mayer (12.28). Em soluções diluídas é frequentemente adequado truncar a série após o termo A_2. Desse modo, $\Pi/RT = \rho_B/M_B + A_2\rho_B^2$, ou

$$\Pi/\rho_B = RT/M_B + RTA_2\rho_B \qquad \text{solução dil.} \tag{12.29}$$

Um gráfico de Π/ρ_B em função de ρ_B dá uma reta com interseção RT/M_B em $\rho_B = 0$. Em alguns casos, o termo A_3 não é desprezível em soluções diluídas (veja o Problema 12.22).

Um polímero sintético geralmente consiste em moléculas com cadeias de comprimento variável, uma vez que o término da cadeia em uma reação de polimerização é um processo aleatório. Vamos determinar agora a expressão para a massa molecular aparente de tal soluto conforme determinado por medições da pressão osmótica. Se há diversas espécies de soluto na solução, a fração molar x_A do solvente é igual a $1 - \Sigma_{i\neq A}\, x_i$, onde o somatório se estende sobre as várias espécies de soluto. O uso da série de Taylor (8.36) dá

$$\ln x_A = \ln\left(1 - \sum_{i\neq A} x_i\right) \approx -\sum_{i\neq A} x_i \approx -\frac{1}{n_A}\sum_{i\neq A} n_i \tag{12.30}$$

Assim, em lugar de $\Pi = c_B RT$ [Eq. (12.27)], obtemos

$$\Pi = RT\sum_{i\neq A} c_i = \frac{RT}{V}\sum_{i\neq A} n_i \qquad \text{solução dil. ideal} \tag{12.31}$$

Se considerássemos apenas uma espécie de soluto B, com massa molar M_B, utilizaríamos dados extrapolados para diluição infinita para calcular M_B a partir de $\Pi = c_B RT = w_B RT/M_B V$ [Eq. (12.27)], pois $M_B = w_B RT/\Pi V$, onde w_B é a massa do soluto. A substituição de (12.31) para Π dá

$$M_B = \frac{w_B}{\sum_{i\neq A} n_i} = \frac{\sum_{i\neq A} w_i}{\sum_{i\neq A} n_i} = \frac{\sum_{i\neq A} n_i M_i}{\sum_{i\neq A} n_i} \tag{12.32}$$

onde w_i, n_i e M_i são a massa, o número de mols e a massa molar do soluto i. A grandeza à direita de (12.32) é a **massa molar média numérica**. O número de mols n_i é proporcional ao número de moléculas da espécie i. Assim, cada valor de M_i em (12.32) é ponderado de acordo com o número de moléculas que têm aquela massa molecular. O mesmo resultado é encontrado para a massa molecular calculada a partir de outras propriedades coligativas.

Se consideramos somente o grupo de moléculas do soluto, o denominador à direita de (12.32) é n_{tot}, o número total de mols de soluto, e n_i/n_{tot} é a fração molar x_i da espécie de soluto i no grupo de moléculas do soluto. (É claro que x_i não é a fração molar da espécie i na solução. Agora estamos considerando o soluto separado do solvente.) Introduzindo o símbolo M_n para a massa molar média numérica, reescrevemos (12.32) da seguinte forma

$$M_n = \sum_i x_i M_i = \frac{w_{tot}}{n_{tot}} \tag{12.33}$$

onde o somatório se estende sobre todas as espécies de soluto e onde w_{tot} e n_{tot} são a massa total e número total de mols da espécie de soluto.

Osmose

Na Fig. 12.7, a pressão adicional externamente aplicada Π produz equilíbrio na membrana entre a solução e o solvente puro. Se a pressão sobre a solução fosse menor que $P + \Pi$, então μ_A seria menor na solução do que no solvente puro e haveria um fluxo líquido de solvente vindo do solvente puro à esquerda para a solução à direita, um processo denominado **osmose**. No entanto, se a pressão sobre a solução é aumentada acima de $P + \Pi$, então μ_A na solução fica maior do que μ_A no solvente puro e há um fluxo líquido de solvente vindo da solução para o solvente puro, um fenômeno chamado de **osmose reversa**. A osmose reversa é utilizada para dessalinizar a água do mar. Aqui, é necessária uma membrana que seja quase impermeável aos íons do sal, forte o suficiente para suportar a diferença de pressão, e permeável à água.

A osmose é de importância fundamental na biologia. As membranas celulares são permeáveis a H_2O, CO_2 e N_2 e a certas moléculas orgânicas (por exemplo, aminoácidos, glicose) e são impermeáveis a proteínas e polissacarídeos. Íons inorgânicos e dissacarídeos (por exemplo, a sacarose) geralmente atravessam muito lentamente as membranas celulares. As células de um organismo são banhadas por fluidos corpóreos (por exemplo, sangue, linfa, seiva) que contêm vários solutos.

A situação é mais complexa do que na Fig. 12.5, pois os solutos estão presentes em ambos os lados da membrana, que é permeável à água e a alguns solutos (que simbolizamos por B, C, ...), mas impermeável a outros (que simbolizamos por L, M, ...). Na ausência de transporte ativo (discutido a seguir), a água e os solutos B, C, ... se moverão através da membrana celular até que os potenciais químicos da H_2O, de B, de C, ... sejam igualados de cada lado da membrana. Se o fluido que cerca uma célula é mais concentrado em solutos L, M, ... do que o fluido da célula, a célula perderá água por osmose; diz-se que o fluido circundante é *hipertônico* em relação à célula. Se o fluido circundante é menos concentrado em L, M, ... do que a célula, a célula ganha água do fluido *hipotônico* vizinho. Quando não existe qualquer transferência líquida entre célula e vizinhanças, as duas são *isotônicas*.

Sangue e linfa são aproximadamente isotônicos em relação às células de um organismo. A alimentação e as injeções intravenosas utilizam uma solução salina que é isotônica com sangue. Se a água fosse injetada, os glóbulos vermelhos ganhariam água por osmose e poderiam estourar. As raízes das plantas absorvem água dos fluidos hipotônicos do solo vizinho por osmose.

As células vivas conseguem transportar uma espécie química através da membrana de uma célula de uma região de baixo potencial químico daquele soluto para uma região de alto potencial químico, uma direção oposta àquela do fluxo espontâneo. Tal transporte (chamado de **transporte ativo**) é realizado pelo acoplamento do transportador com um processo para o qual ΔG é negativo (Seção 11.10). Por exemplo, uma certa proteína em membranas celulares simultaneamente (*a*) transporta ativamente íons K^+ para dentro das células dos fluidos da vizinhança que têm concentrações menores de K^+, (*b*) transporta ativamente íons Na^+ para fora das células, e (c) hidrolisa ATP em ADP (uma reação para a qual G diminui — Fig. 11.8). Cerca de 1/3 do ATP consumido por um animal em repouso é usado para o transporte ativo ("bombeamento") de Na^+ e K^+ pelas membranas. Um ser humano em repouso consome cerca de 40 kg de ATP em 24 horas, e esse ATP deve ser ressintetizado continuamente a partir do ADP. O transporte ativo de Na^+ para fora das células possibilita o fluxo passivo espontâneo de Na^+ para dentro das células, e esse fluxo espontâneo de Na^+ para dentro é acoplado ao transporte ativo da glicose e aminoácidos e os dirige para dentro das células.

Existe uma lacuna lógica em nossa dedução da pressão osmótica. Na Seção 4.7, obtivemos que $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ (a igualdade de potenciais químicos em diferentes fases em equilíbrio) sob a suposição de que $T^\alpha = T^\beta$ e $P^\alpha = P^\beta$. No entanto, no equilíbrio osmótico, $P^\alpha \neq P^\beta$ (onde α e β são as fases separadas pela membrana semipermeável). Logo, temos que mostrar que $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ em equilíbrio, mesmo quando as fases estão em diferentes pressões. A prova está descrita no Probl. 12.27. [Em um sistema em estado estacionário, com um gradiente de temperatura (por exemplo, Fig. 15.1), o potencial químico de uma espécie é diferente em regiões com T diferentes. Então, $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ somente se T é uniforme.]

12.5 DIAGRAMAS DE FASE DE DOIS COMPONENTES

Os diagramas de fase para sistemas de um componente foram discutidos no Capítulo 7. Os diagramas de fase para sistemas de dois componentes são discutidos nas Seções 12.5 a 12.10 e para sistemas de três componentes, na Seção 12.12.

Com $c_{ind} = 2$, a regra das fases $f = c_{ind} - p + 2$ fica $f = 4 - p$. Para um sistema monofásico de dois componentes, $f = 3$. As três variáveis intensivas independentes são P, T e uma fração molar. Por conveniência, geralmente mantemos P ou T constante e representamos graficamente um diagrama de fase bidimensional, que é um corte transversal de uma curva tridimensional. A restrição de T ou P constante no gráfico bidimensional reduz f em 1 nesse gráfico. Um sistema de dois componentes é chamado de sistema **binário**.

Os equilíbrios de fase de múltiplos componentes têm importantes aplicações em química, geologia e ciência dos materiais. A *ciência dos materiais* estuda a estrutura, as propriedades e as aplicações de materiais científicos e industriais. As principais classes de materiais são *metais*, *semicondutores*, *polímeros*, *cerâmicas* e *compósitos*. Tradicionalmente, o termo "cerâmica" referia-se a materiais produzidos pelo cozimento de argila formando sólidos duros. Hoje em dia, o termo foi ampliado para incluir todos os materiais inorgânicos não metálicos processados ou utilizados em temperatura elevada. A maioria das cerâmicas é de compostos de um ou mais metais com um não metal (geralmente o oxigênio) e são mecanicamente fortes e resistentes ao calor e a produtos químicos. Alguns exemplos de cerâmicas são areia, porcelana, cimento, vidro, tijolo, diamante, SiC, Si_3N_4, Al_2O_3, MgO e $MgSiO_4$; muitas cerâmicas são silicatos. Um material compósito é feito de dois ou mais materiais, podendo ter propriedades não presentes em qualquer um de seus componentes. O osso é um compósito do colágeno proteico macio, forte e polimérico e da hidroxiapatita mineral dura e quebradiça [fórmula aproximada $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$]. A fibra de vidro é um compósito que contém um plástico reforçado pela adição de fibras de vidro.

12.6 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE DOIS COMPONENTES

Em vez de representar graficamente diagramas de fase completos, geralmente vamos considerar apenas uma das parcelas do diagrama de fase de cada vez. A presente seção trata da parte líquido-vapor do diagrama de fase de um sistema de dois componentes, que é importante em laboratório e em separações industriais de líquidos por destilação.

Solução Ideal a Temperatura Fixa

Considere dois líquidos B e C que formam uma solução ideal. Mantemos a temperatura fixa em algum valor T que está acima dos pontos de congelamento de B e C. Vamos representar graficamente a pressão P do sistema em função de x_B, a **fração molar global** de B no sistema:

$$x_B \equiv \frac{n_{B,\text{total}}}{n_{\text{total}}} = \frac{n_B^l + n_B^v}{n_B^l + n_B^v + n_C^l + n_C^v} \tag{12.34}$$

onde n_B^l e n_B^v são o número de mols de B nas fases líquida e vapor, respectivamente. Para um sistema fechado, x_B é fixo, embora n_B^l e n_B^v possam variar.

Imagine que o sistema está encerrado em um cilindro equipado com um pistão e imerso em um banho de temperatura constante (Fig. 12.8*a*). Para ver como fica o diagrama de fase de P em função de x_B, vamos inicialmente fixar a pressão externa sobre o pistão alta o suficiente para o sistema ficar inteiramente líquido (ponto A na Fig. 12.8*b*). À medida que a pressão é diminuída abaixo da de A, o sistema por fim atinge uma pressão em que o líquido simplesmente começa a vaporizar (ponto D). No ponto D, o líquido tem composição x_B^l, onde x_B^l em D é igual à fração molar global x_B, uma vez que apenas um quantidade infinitesimal de líquido foi vaporizada. Qual é a composição do primeiro vapor que sai? A lei de Raoult $P_B \equiv x_B^v P = x_B^l P_B^*$ [Eq. (9.52)] relaciona as frações molares da fase vapor à composição do líquido como é visto a seguir:

$$x_B^v = x_B^l P_B^* / P \quad \text{e} \quad x_C^v = x_C^l P_C^* / P \tag{12.35}$$

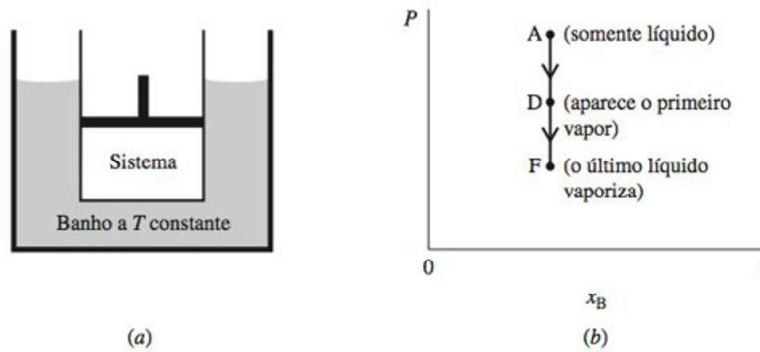



Figura 12.8

(*a*) Sistema mantido a T constante. (*b*) Pontos no diagrama de fase de P em função de x_B do sistema em (*a*).

onde P_B^* e P_C^* são as pressões de vapor do B puro e C puro a T, onde a pressão P do sistema é a soma $P_B + P_C$ das pressões parciais, onde $x_B^l \equiv n_B^l/(n_B^l + n_C^l)$, e o vapor é considerado como ideal.

De (12.35) temos

$$\frac{x_B^v}{x_C^v} = \frac{x_B^l}{x_C^l}\frac{P_B^*}{P_C^*} \qquad \text{solução ideal} \qquad (12.36)$$

Seja B o componente mais volátil, significando que $P_B^* > P_C^*$. A Eq. (12.36), então, mostra que $x_B^v/x_B^v > x_B^l/x_C^l$. O vapor acima de uma solução ideal é mais rico que o líquido no componente mais volátil (Fig. 9.18*b*). As Eqs. (12.35) e (12.36) aplicam-se a qualquer pressão em que existe equilíbrio líquido-vapor, não apenas no ponto D.

Agora vamos diminuir isotermicamente a pressão abaixo do ponto D, fazendo com que mais líquido vaporize. Por fim, atingimos o ponto F na Fig. 12.8*b*, onde a última gota de líquido vaporiza. Abaixo de F, temos apenas vapor. Para qualquer ponto na reta entre D e F, existe o equilíbrio de fases líquido-vapor.

Podemos repetir esse experimento muitas vezes, iniciando cada vez com uma composição diferente para o sistema fechado. Para a composição x_B', obtemos os pontos D′ e F′; para a composição x_B'', obtemos os pontos D″ e F″; e assim por diante. Então, representamos graficamente os pontos D, D′, D″, … e os juntamos, e fazemos o mesmo para F, F′, F″, … (Fig. 12.9).

Qual é a equação da curva DD′D″? Para cada um desses pontos, o líquido de composição x_B^l [ou $(x_B^l)'$ etc.] está apenas começando a vaporizar. A pressão de vapor desse líquido é $P = P_B + P_C = x_B^l P_B^* + x_C^l P_C^* = x_B^l P_B^* + (1 - x_B^l)P_C^*$, e

$$P = P_C^* + (P_B^* - P_C^*)x_B^l \qquad \text{solução ideal} \qquad (12.37)$$

Essa equação é igual a (9.54) e é a equação da reta que começa em P_C^* para $x_B^l = 0$ e termina em P_B^* para $x_B^l = 1$. Em toda a curva DD′D″, o líquido está apenas começando a vaporizar; então, a fração molar global x_B é igual à fração molar de B no líquido x_B^l. DD′D″ é, dessa forma, uma representação gráfica da pressão de vapor total P em função de x_B^l [Eq. (12.37)].

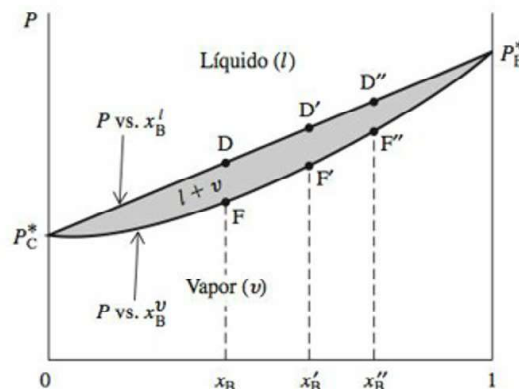



Figura 12.9

Diagrama de composição em função da pressão do equilíbrio líquido-vapor para uma solução ideal a T fixa.

Qual é a equação da curva FF′F″? Ao longo dessa curva, a última gota de líquido está vaporizando; então, o x_B global (que é o que está graficamente representado na abscissa) agora ficará igual a x_B^v, a fração molar de B no vapor. FF′F″ é, então, uma representação gráfica da pressão de vapor total P em função de x_B^v. Para obter P como em função de x_B^v, temos que expressar x_B^l em (12.37) como uma função de x_B^v. Para fazer isso, usamos a lei de Raoult $P_B \equiv x_B^v P = x_B^l P_B^*$ para escrever $x_B^l = x_B^v P/P_B^*$. A substituição dessa expressão de x_B^l em (12.37) dá $P = P_C^* + (P_B^* - P_C^*)x_B^v P/P_B^*$. Resolvendo essa equação para P, obtemos

$$P = \frac{P_B^* P_C^*}{x_B^v(P_C^* - P_B^*) + P_B^*} \qquad \text{solução ideal} \qquad (12.38)$$

Essa é a equação desejada para P em função de x_B^v e é a curva FF′F″.

Agora redesenhamos o diagrama de fase na Fig. 12.10. A partir da discussão precedente, *a curva superior é a curva de P em função de x_B^l e a curva inferior é a curva de P em função de x_B^v.*

Considere novamente o processo de começar no ponto A (onde P é suficientemente alto para apenas o líquido estar presente) e diminuir isotermicamente a pressão. O sistema é fechado, assim (mesmo que as composições da fase líquida e da fase vapor possam variar) a fração molar global de B permanece fixa em x_B durante todo o processo. Logo, o processo é representado por uma linha vertical no diagrama de P em função de x_B. No ponto D, com a pressão do sistema P_D, o líquido apenas inicia sua vaporização. Qual é a composição do primeiro vapor que sai? O que queremos é o valor de x_B^v quando existe o equilíbrio líquido-vapor e quando a pressão do sistema P (que também é a pressão de vapor total) é igual a P_D. A curva inferior no diagrama de fase é uma representação gráfica da Eq. (12.38) e dá P como uma função de x_B^v. Alternativamente, podemos ver a curva inferior como dando x_B^v como uma função de P. Portanto, para determinar x_B^v quando P é igual a P_D, determinamos o ponto na curva inferior que corresponde à pressão P_D. Esse é o ponto G e dá a composição (identificada como $x_{B,1}$) do primeiro vapor que sai.

Quando P é diminuída ainda mais, atinge P_E. Para o ponto E no diagrama de fase (que fica entre os pontos D e F), o sistema consiste em duas fases em equilíbrio, uma líquida e uma vapor. Quais são as composições dessas fases? A curva superior na Fig. 12.10 relaciona P a x_B^l e a curva inferior relaciona P a x_B^v. Assim, no ponto E, com a pressão P_E, temos $x_B^v = x_{B,2}$ (ponto I) e $x_B^l = x_{B,3}$ (ponto H). Finalmente, no ponto F, com a pressão P_F, o último líquido vaporiza. Aqui, $x_B^v = x_B$ e $x_B^l = x_{B,4}$ (ponto J). Abaixo de F, temos vapor de composição x_B. À medida que a pressão é diminuída e o líquido vaporiza no sistema fechado, x_B^l cai de D para J, isto é, de x_B para $x_{B,4}$. Isso é devido à substância B ser mais volátil que C. Além disso, à medida que o líquido vaporiza, x_B^v cai de G para F, isto é, de $x_{B,1}$ para x_B. Isso é devido ao líquido vaporizado posteriormente ser mais rico na substância C. Para estados em que ambas as fases, líquido e vapor, estão presentes, a pressão P do sistema se iguala à pressão de vapor do líquido.

A curva de composição global constante, por exemplo, ADEF, é uma *isopleta*.

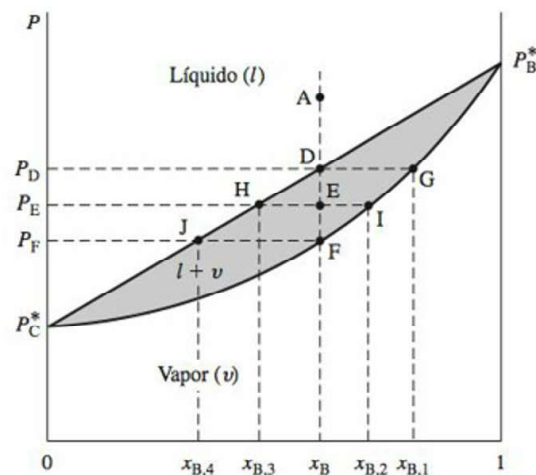



Figura 12.10

Diagrama de fase líquido-vapor da pressão em função da composição para uma solução ideal a T fixa. A curva inferior é a curva de P em função de x_B^v, e a curva superior é a curva de P em função de x_B^l.

O diagrama de fase líquido-vapor de P em função de x_B a T constante de dois líquidos que formam uma solução ideal tem, desse modo, três regiões. Em qualquer ponto acima de ambas as curvas na Fig. 12.10, apenas líquido está presente. Em qualquer ponto abaixo de ambas as curvas, apenas vapor está presente. Em um ponto típico E entre as duas curvas, duas fases estão presentes: um líquido, cuja composição é dada pelo ponto H ($x_B^l = x_{B,3}$), e um vapor, cuja composição é dada pelo ponto I ($x_B^v = x_{B,2}$). A composição *global* do sistema de duas fases é dada pelo valor de x_B no ponto E. O valor global de x_B em E é dado pela Eq. (12.34) e difere da fração molar de B nas duas fases em equilíbrio. A confusão em torno desse ponto é uma frequente fonte de erro dos alunos.

A linha horizontal HEI é chamada de linha de amarração. Uma **linha de amarração** em um diagrama de fase é uma linha cujos pontos extremos correspondem às composições de duas fases em equilíbrio uma com a outra. Os pontos extremos de uma linha de amarração ficam nos limites da região bifásica. A região bifásica entre as curvas de líquido e vapor é uma lacuna no diagrama de fase em que uma única fase homogênea não consegue existir. As regiões bifásicas são mostradas sombreadas no presente capítulo.

Um ponto em uma região bifásica dá a composição global do sistema, e as composições das duas fases em equilíbrio são dadas pelos pontos nas extremidades da linha de amarração que passa naquele ponto.

EXEMPLO 12.3 Composições das fases em um ponto sobre uma linha de amarração

Para um sistema líquido-vapor cujo estado corresponde ao ponto E no diagrama de fase da Fig. 12.10, determine a fração molar global de B no sistema e determine a fração molar de B em cada fase presente no sistema. Suponha que as escalas no diagrama de fase sejam lineares.

O x_B global [Eq. (12.34)] corresponde ao valor de x_B no ponto E. A distância de $x_B = 0$ até $x_B = 1$ na Fig. 12.10 é de 5,98 cm. A distância de $x_B = 0$ até a interseção da linha vertical a partir de E com o eixo x_B é de 3,59 cm. Portanto, o x_B global para o sistema em E é $x_B = 3{,}59/5{,}98 = 0{,}60_0$. O sistema em E consiste no equilíbrio de fases líquido-vapor. A composição da fase líquida é dada pelo ponto H à esquerda da linha de amarração HEI como $x_{B,3}$. A distância que vai de $x_B = 0$ até $x_B = x_{B,3}$ é de 2,79 cm, então $x_{B,3} = 2{,}79/5{,}98 = 0{,}46_7 = x_B^l$. A composição da fase vapor é dada pelo ponto I na linha de amarração HEI como $x_{B,2} = 4{,}22/5{,}98 = 0{,}70_6 = x_B^v$.

Exercício

Para um sistema líquido-vapor cujo estado corresponde ao ponto que é a interseção da linha vertical que parte de H com a linha JF, determine x_B global, x_B^v e x_B^v. (*Resposta*: $x_B = 0{,}46_7$, $x_B^l = 0{,}33_2$, $x_B^v = 0{,}60_0$.)

Para um sistema bifásico de dois componentes, o número de graus de liberdade é $f = c_{ind} - p + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$. No diagrama de fase da Fig. 12.10, T é mantida fixa e isso reduz f para 1 na região bifásica da Fig. 12.10. Portanto, uma vez fixada P, f é 0 nessa região bifásica. Então, para um P fixo, tanto x_B^v quanto x_B^l são fixos. Por exemplo, na pressão P_E na Fig. 12.10, x_B^v é fixo como $x_{B,2}$, e x_B^l é fixo como $x_{B,3}$. O x_B global depende das quantidades relativas das fases líquida e vapor que estão presentes em equilíbrio. Lembre-se que as massas das fases, que são variáveis extensivas, não são consideradas no cálculo de f.

As diferentes quantidades relativas das fases líquida e vapor na pressão P_E na Fig. 12.10 correspondem a diferentes pontos ao longo da linha de amarração HEI com diferentes valores da fração molar global x_B, mas com o mesmo valor de x_B^l e com o mesmo valor de x_B^v. Agora podemos relacionar a localização do ponto E na linha de amarração às quantidades relativas das duas fases presentes. Para o sistema bifásico de dois componentes, sejam n_B, n^l e n^v o número total de mols de B, o número total de mols na fase líquida e o número total de

mols na fase vapor, respectivamente. A fração molar global de B é $x_B = n_B/(n^l + n^v)$ então $n_B = x_Bn^l + x_Bn^v$. Também, $n_B = n_B^l + n_B^v = x_B^ln^l + x_B^vn^v$. Igualando essas duas expressões para n_B, obtemos

$$x_Bn^l + x_Bn^v = x_B^ln^l + x_B^vn^v$$

$$n^l(x_B - x_B^l) = n^v(x_B^v - x_B) \tag{12.39}$$

$$n^l\overline{EH} = n^v\overline{EI} \tag{12.40}$$

onde $\overline{EH}$ e $\overline{EI}$ são os comprimentos das linhas que vão de E até as curvas do líquido e do vapor na Fig. 12.10 e n^l e n^v são os números totais de mols nas fases líquida e vapor, respectivamente. A Eq. (12.40) é a **regra da alavanca**. Observe sua semelhança com a lei da alavanca da física: $m_1l_1 = m_2l_2$, onde m_1 e m_2 são massas que se equilibram uma com a outra em uma gangorra com o apoio a uma distância l_1 da massa m_1 e l_2 de m_2. Quando o ponto E na Fig. 12.10 está próximo do ponto H na linha de líquido, $\overline{EH}$ é menor que $\overline{EI}$ e (12.40) nos diz que n^l é maior que n^v. Quando E coincide com H, então $\overline{EH}$ é zero e n^v deve ser zero, apenas líquido está presente.

A obtenção da regra da alavanca feita anteriormente aplica-se claramente a qualquer sistema bifásico de dois componentes, não apenas ao equilíbrio líquido-vapor. Portanto, se α e β são as duas fases presentes, n^α e n^β são os números totais de mols na fase α e na fase β, respectivamente, e l^α e l^β são os comprimentos das linhas desde um ponto em uma região bifásica do diagrama de fase até as linhas da fase α e da fase β; então, por analogia com (12.40), temos (Fig. 12.11)

$$n^\alpha l^\alpha = n^\beta l^\beta \tag{12.41*}$$

Um erro comum entre alunos é escrever $n_B^\alpha l^\alpha = n_B^\beta l^\beta$ ao invés de (12.41).

Se a fração ponderal global de B (em vez de x_B) é usada como a abscissa do diagrama de fase, as massas substituem os números de mols na dedução anterior e a regra da alavanca fica

$$m^\alpha l^\alpha = m^\beta l^\beta \tag{12.42}$$

onde m^α e m^β são as massas das fases α e β.

Figura 12.11

A regra da alavanca dá a razão entre os números de mols presentes em cada fase de um sistema binário bifásico como $n^\alpha/n^\beta = l^\beta/l^\alpha$, onde l^β e l^α são as distâncias desde o ponto correspondente à fração molar global do sistema até os pontos extremos da curva.

EXEMPLO 12.4 Composições de fase em uma região bifásica

Imagine que o sistema de dois componentes da Fig. 12.10 contém 10,00 mol de B e 6,66 mol de C e tem pressão P_E. Quantas fases estão presentes no sistema? Determine o número de mols de B presente em cada fase.

A fração molar global de B é $x_B = 10{,}00/(10{,}00 + 6{,}66) = 0{,}600$. O comprimento de $x_B = 0$ até $x_B = 1$ na Fig. 12.10 é de 5,98 cm. Temos 0,600(5,98 cm) = 3,59 cm, então o x_B global fica a 3,59 cm à direita de $x_B = 0$. A pressão do sistema é P_E, então o estado do sistema deve estar na linha horizontal em P_E. Localizando o ponto nessa linha que fica a 3,59 cm à direita de $x_B = 0$, chegamos ao ponto E. Uma vez que o ponto E está na região bifásica, o sistema tem duas fases.

Na pressão P_E, os pontos extremos H e I da linha de amarração HEI dão as composições, em fração molar, das fases líquida e vapor em equilíbrio. No Exemplo 12.3, vimos que em H, $x_B^l = x_{B,3} = 0{,}46_7$, e em I, $x_B^v = x_{B,2} = 0{,}70_6$. Para resolver esse problema, podemos empregar a equação de conservação da matéria $n_B = n_B^\alpha + n_B^\beta$ ou podemos utilizar a regra da alavanca. Temos

$$n_B = n_B^l + n_B^v = x_B^ln^l + x_B^vn^v$$

$$10{,}0 \text{ mol} = 0{,}46_7n^l + 0{,}70_6(16{,}66 \text{ mol} - n^l)$$

$$n^l = 7{,}3_7 \text{ mol}$$

$$n_B^l = x_B^ln^l = 0{,}46_7(7{,}3_7 \text{ mol}) = 3{,}4_4 \text{ mol},$$

$$n_B^v = 10{,}00 \text{ mol} - 3{,}4_4 \text{ mol} = 6{,}5_6 \text{ mol}$$

Ao trabalhar nesse problema, é essencial evitar a confusão das grandezas n_B^l (número

de mols de B na fase líquida), n^l (número total de mols na fase líquida) e n_B (número total de mols de B no sistema).

Uma solução alternativa considera a regra da alavanca (12.41): $n^l\overline{EH} = n^v\overline{EI}$. Temos $\overline{EH} = 0{,}60_0 - 0{,}46_7 = 0{,}13_3$ e $\overline{EI} = 0{,}70_6 - 0{,}60_0 = 0{,}10_6$; assim, a regra da alavanca dá $n^l(0{,}133) = (16{,}66 \text{ mol} - n^l)0{,}106$ e $n^l = 7{,}3_9$ mol. Então, $n_B^l = x_B^l n^l =$ etc.

Exercício

Se o sistema da Fig. 12.10 contém 0,400 mol de B e 0,600 mol de C e está na pressão P_F, determine o número de mols de B presente em cada fase. (*Resposta*: $n_B^l = 0{,}24_8$, $n_B^v = 0{,}15_2$.)

Solução Ideal a Pressão Fixa

Agora vamos considerar em uma pressão fixa o diagrama de fase líquido-vapor de dois líquidos que formam uma solução ideal. A explicação é bem semelhante ao caso da temperatura fixa que acabamos de discutir em grande detalhe, e de certa forma repetitivo; portanto, podemos ser rápidos neste caso. Representamos graficamente T em função de x_B, a fração molar global de um dos componentes. O diagrama de fase é visto na Fig. 12.12.

T_B^* e T_C^* são os pontos de ebulição normais de B e C puros se a pressão fixa é de 1 atm. A curva inferior dá T como uma função de x_B^l (ou vice-versa) para um sistema com as fases líquida e vapor em equilíbrio e é a curva do ponto de ebulição da solução ideal. A curva superior dá T como uma função de x_B^v (ou vice-versa) para um sistema em equilíbrio líquido-vapor. A curva do vapor fica acima da curva do líquido em um diagrama de T em função de x_B, porém fica abaixo da curva do líquido em um diagrama de P em função de x_B (Fig. 12.10). Isso é óbvio, uma vez que a fase vapor é favorecida por T alta e por P baixa.

Se traçarmos uma linha de amarração horizontal através da região de $l + v$, os pontos extremos da linha de amarração darão as composições das fases líquida e vapor, em equilíbrio uma com a outra na temperatura da linha de amarração e na pressão fixa da Fig. 12.12. Por exemplo, a linha LQ é a linha de amarração à temperatura T_1, e as composições do líquido e vapor em equilíbrio à temperatura T_1 e à pressão do diagrama são x_B' e $x_{B,1}$.

Se aquecermos isobaricamente um sistema fechado de composição x_B', o vapor aparecerá primeiramente no ponto L. À medida que aumentamos a temperatura e vaporizamos mais do líquido, o líquido ficará mais rico no componente C menos volátil, de maior ponto de ebulição. Por fim, chegamos ao ponto N, em que a última gota de líquido vaporiza.

O primeiro vapor que sai quando uma solução de composição x_B' ferve tem um valor de x_B^v dado pelo ponto Q. Se removermos o vapor do sistema e o condensarmos, obteremos líquido de composição $x_{B,1}$. A vaporização desse líquido dá vapor de composição inicial $x_{B,2}$ (ponto R). Sendo assim, condensando e voltando a vaporizar sucessivamente a mistura, podemos finalmente separar C de B. Esse procedimento é chamado de *destilação fracionada*. Obtemos o máximo enriquecimento em B retirando justamente a primeira porção do vapor que sai. Diz-se que esse grau máximo de enriquecimento para qualquer etapa de destilação representa um dos *pratos teóricos*. Empacotando a coluna de destilação, podemos, na verda-

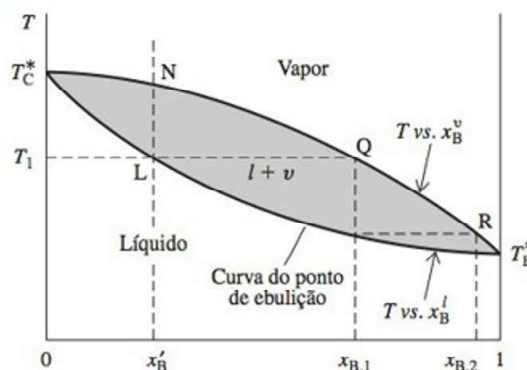



Figura 12.12

Diagrama de fase líquido-vapor da temperatura em função da composição para uma solução ideal a pressão fixa. T_B^* e T_C^* são os pontos de ebulição de B e C puros na pressão do diagrama.

de, obter novas condensações e novas vaporizações sucessivas, dando uma coluna com diversos pratos teóricos. As colunas de destilação industriais têm até 75 m (250 pés) de altura e podem ter centenas de pratos teóricos.

Como representamos graficamente as duas curvas da Fig. 12.12? Começamos com $P_B^*(T)$ e $P_C^*(T)$, as pressões de vapor conhecidas de B puro e C puro, como funções de T. Seja $P^\#$ a pressão fixa. Temos $P^\# = P_B + P_C$, onde P_B e P_C são as pressões parciais de B e C no vapor. A lei Raoult dá $P^\# = x_B^l P_B^*(T) + (1 - x_B^l)P_C^*(T)$, e

$$x_B^l = \frac{P^\# - P_C^*(T)}{P_B^*(T) - P_C^*(T)} \qquad \text{solução ideal} \qquad (12.43)$$

Como P_B^* e P_C^* são funções conhecidas de T, podemos usar (12.43) para determinar x_B^l a qualquer T dada e, daí, representar graficamente a curva inferior (do líquido). Para representar graficamente a curva do vapor, utilizamos $x_B^v = P_B/P^\# = x_B^l P_B^*/P^\#$; a substituição de (12.43) dá

$$x_B^v = \frac{P_B^*(T)}{P^\#} \frac{P^\# - P_C^*(T)}{P_B^*(T) - P_C^*(T)} \qquad \text{solução ideal} \qquad (12.44)$$

que é a equação desejada para x_B^v como função de T. As Eqs. (12.43) e (12.44) são as mesmas que (12.37) e (12.38), exceto que P agora está fixa em $P^\#$ e T é considerada como variável.

Soluções Não Ideais

Tendo examinado o equilíbrio líquido-vapor para soluções ideais, agora consideramos soluções não ideais. Os diagramas de fase líquido-vapor para sistemas não ideais são obtidos pela medição da pressão e da composição do vapor em equilíbrio com o líquido de composição conhecida. Se a solução é apenas ligeiramente não ideal, as curvas se assemelham às das soluções ideais. No entanto, se a solução tem um desvio muito grande da idealidade dando um máximo ou mínimo na curva de P em função de x_B^l (conforme na Fig. 9.21), um novo fenômeno surge.

Suponha que o sistema mostre um máximo na curva de P em função de x_B^l, que é a curva superior no diagrama de fase de P em função de x_B. Como é a curva inferior (a curva do vapor)? Suponha que consideramos ser o diagrama de fase semelhante ao da Fig. 12.13. Seja o ponto D na Fig. 12.13 o máximo na curva do líquido. Se começarmos no ponto A em um sistema fechado e reduzirmos isotermicamente a pressão, atingiremos o ponto D, onde o líquido apenas começa a vaporizar. Qual é a composição do primeiro vapor que sai? Para responder a isso, desejamos o valor de x_B^v que corresponde à pressão (representada por $P_{máx}$ na Fig. 12.13) no ponto D. Entretanto, não há qualquer ponto na curva do vapor (a curva inferior) na Fig. 12.13 com pressão $P_{máx}$. Sendo assim, o diagrama de fase não se assemelha ao da Fig. 12.13. A única maneira (consistente com a exigência de que a fase vapor seja favorecida pela baixa pressão e, portanto, sempre fique abaixo da fase líquida) pela qual podemos traçar o diagrama de fase, de modo que exista um ponto na curva do vapor com pressão $P_{máx}$, é fazer a curva do vapor tocar a curva do líquido em $P_{máx}$, conforme na Fig. 12.14*a*.

Como é o diagrama de fase de T em função de x_B a pressão fixa que corresponde à Fig. 12.14*a*? Seja T' a temperatura na qual o diagrama da Fig. 12.14*a* foi traçado, e seja $x_{B,1}$ o valor de x_B que corresponde a $P_{máx}$. Se P está fixa em $P_{máx}$, o líquido com x_B^l igual a $x_{B,1}$ entrará em ebulição à temperatura T'. No entanto, um líquido com x_B^l menor ou maior que $x_{B,1}$ não terá suficiente pressão de vapor para ferver a T, e ferverá a temperaturas mais elevadas. Portanto, um máximo no diagrama de fase de P-x_B corresponderá a um mínimo no diagrama de T-x_B. O diagrama de fase de T em função de x_B ficará como na Fig. 12.14*b*.

Imagine que o mínimo na Fig. 12.14*b* ocorre na composição x_B'. (Se o valor fixo de P para a Fig. 12.14*b* é igual a $P_{máx}$ na Fig. 12.14*a*, então x_B' na Fig. 12.14*b* é igual a $x_{B,1}$ na Fig. 12.14*a*. Normalmente, P é fixada em 1 atm, então x_B' e $x_{B,1}$ geralmente diferem.) Um líquido de composição x_B', quando fervido, produzirá vapor com a mesma composição do líquido. Como a vaporização não muda a composição do líquido, toda a amostra de líquido entrará em ebulição a uma temperatura constante. Tal solução de ebulição constante é chamada de **azeótropo**. O comportamento da ebulição de uma solução azeotrópica assemelha-se ao de uma substância pura e contrasta com o da maioria das soluções de dois líquidos, que fervem em uma faixa de temperatura. No entanto, uma vez que a composição do azeótropo depende da

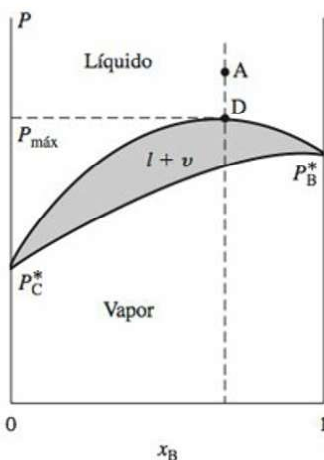



Figura 12.13

Diagrama errado de fase líquido-vapor da pressão em função da composição.

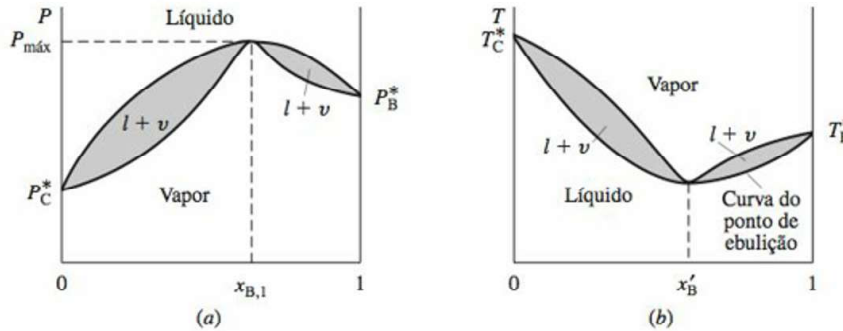



Figura 12.14

(*a*) Diagrama de fase líquido-vapor da pressão em função da composição apresentando um máximo. (*b*) O diagrama da temperatura em função da composição correspondente ao diagrama em (*a*).

pressão, uma mistura que apresenta comportamento azeotrópico a uma dada pressão entrará em ebulição em uma faixa de temperatura em uma P diferente. Sendo assim, um azeótropo pode ser distinguido de uma substância pura.

Traçando as curvas na Fig. 12.14*b* semelhantes àquelas na Fig. 12.12, vemos que a destilação fracionada de uma solução de duas substâncias que formam um azeótropo leva à separação ou em B puro e azeótropo (se $x_B^l > x'_B$) ou em C puro e azeótropo (se $x_B^l < x'_B$). Um diagrama de fase líquido-vapor com um azeótropo se assemelha a dois diagramas líquido-vapor não azeotrópicos colocados lado a lado.

O azeótropo mais famoso é aquele formado por água e etanol. A 1 atm, a composição azeotrópica é 96% em massa de C_2H_5OH e o ponto de ebulição é 78,2°C, que fica abaixo dos pontos de ebulição normais da água e do etanol. O etanol absoluto (100%) não pode ser obtido por destilação a 1 atm a partir de uma solução aquosa diluída de etanol.

Uma tabulação de azeótropos conhecidos está em L. H. Horsley, Azeotropic Data III, *Adv. Chem. Ser.* 116, American Chemical Society, 1973. Cerca da metade dos sistemas binários examinados apresenta azeótropos.

A Fig. 12.12 mostra que, quando não é formado qualquer azeótropo, o vapor em equilíbrio com um líquido é sempre mais rico no componente de ponto de ebulição mais baixo (mais volátil) do líquido. No entanto, quando é formado um azeótropo de ebulição mínima, a Fig. 12.14*b* mostra que, para algumas composições líquidas, o vapor é mais rico no componente de ponto de ebulição mais alto.

Um desvio negativo da lei de Raoult grande o suficiente para dar um mínimo na curva de P em função de x_B^l dá um máximo no diagrama de T em função de x_B e um azeótropo de ponto de ebulição máximo.

Se o desvio positivo da idealidade é grande o suficiente, os dois líquidos podem ficar apenas parcialmente miscíveis um no outro. O equilíbrio líquido-líquido para líquidos parcialmente miscíveis está discutido na Seção 12.7; o equilíbrio líquido-vapor para esse caso é considerado no Probl. 12.67.

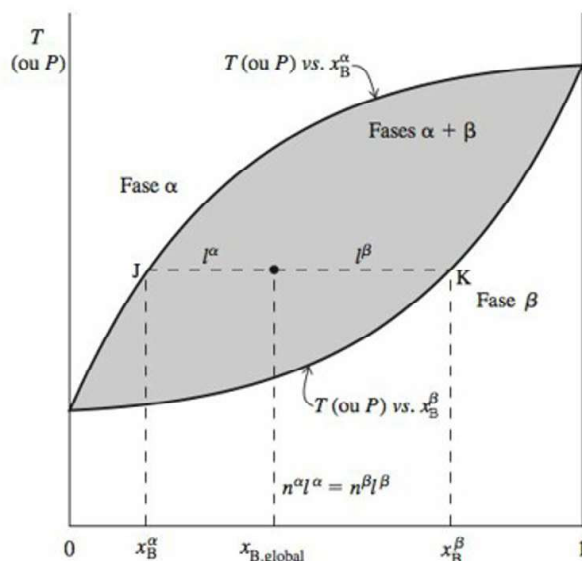
A Fig. 12.15 resume os pontos essenciais sobre as linhas de amarração em uma região bifásica. Os princípios ilustrados nessa figura aplicam-se também aos diagramas de fase binários em seções anteriores do presente capítulo. Todos os pontos entre J e K na linha de amarração correspondem a estados com o mesmo valor de x_B^α e o mesmo valor de x_B^β.

12.7 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE DOIS COMPONENTES

Quando quaisquer quantidades de etanol e água são agitadas juntas em um funil de separação à temperatura ambiente, sempre se obtém um sistema líquido monofásico. Etanol e água são solúveis um no outro em proporções ilimitadas e diz-se que são **completamente miscíveis**. Quando quantidades quase iguais de 1-butanol e água são agitadas juntas à temperatura ambiente, obtém-se um sistema que consiste em duas fases líquidas: uma das fases é água contendo uma pequena quantidade de 1-butanol dissolvido e a outra é 1-butanol contendo uma pequena quantidade de água dissolvida. Esses dois líquidos são **parcialmente miscíveis**, isto é, cada um é solúvel no outro até um certo ponto.

Quando P é mantida fixa (normalmente em 1 atm), a forma mais comum do diagrama de fase líquido-líquido de T em função de x_B para dois líquidos parcialmente miscíveis B e C

Figura 12.15

Para um sistema bifásico de dois componentes, a fração molar global $x_{B,global}$ de B no sistema é dada pela localização na linha de amarração do ponto que descreve o estado do sistema. As frações molares x_B^α e x_B^β de B em cada fase são dadas pelos pontos extremos da linha de amarração. A regra da alavanca $n^\alpha l^\alpha = l^\beta l^\beta$ dá a razão n^α/n^β entre os números totais de mols em cada fase.

fica como a Fig. 12.16. Para entender esse diagrama, imagine que começamos com C puro e adicionamos gradativamente B, enquanto mantemos a temperatura fixa em T_1. O estado do sistema inicia no ponto F (C puro) e se move horizontalmente para a direita. Ao longo de FG, existe uma única fase, uma solução diluída do soluto B no solvente C. No ponto G, atingimos a solubilidade máxima do líquido B no líquido C a T_1. A adição de mais B produz, então, um sistema bifásico para todos os pontos entre G e E: a fase 1 é uma solução saturada de B em C e tem composição $x_{B,1}$; a fase 2 é uma solução saturada de C em B e tem composição $x_{B,2}$. A composição global do sistema bifásico em um ponto D qualquer é $x_{B,3}$. As quantidades relativas das duas fases presentes em equilíbrio são dadas pela regra da alavanca. Em D, há mais quantidade da fase 1 do que da fase 2. À medida que prosseguimos adicionando mais B, a composição global por fim atinge o ponto E. Em E, há apenas suficiente B presente para permitir que C se dissolva em B formando uma solução saturada de C em B. O sistema, portanto, novamente se torna uma fase única em E. De E até H estamos apenas diluindo a solução de C em B. Para realmente atingir H é preciso a adição de uma quantidade infinita de B.

Com dois componentes e duas fases presentes em equilíbrio, o número de graus de liberdade é 2. No entanto, já que tanto P quanto T estão constantes ao longo da linha GE, f é 0 sobre GE. Dois pontos em GE têm o mesmo valor para cada uma das variáveis intensivas P, T, $x_{C,1}$, $x_{B,1}$, $x_{C,2}$, $x_{B,2}$.

À medida que a temperatura sobe, a região de imiscibilidade líquido-líquido diminui, até que em T_c (**temperatura crítica de solução**) ela se reduz a zero. Acima de T_c, os líquidos são complementa miscíveis. O ponto crítico na parte superior da região bifásica na Fig. 12.16 é semelhante ao ponto crítico líquido-vapor de uma substância pura, que discutimos na Seção 8.3. Em ambos os casos, à medida que se aproximam do ponto crítico, as propriedades de

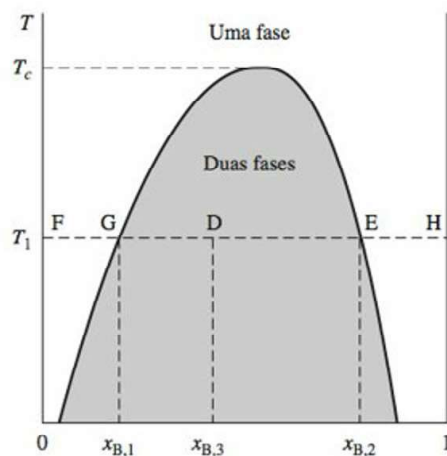



Figura 12.16

Diagrama de fase líquido-líquido da temperatura em função da composição para dois líquidos parcialmente miscíveis. P é mantida constante.

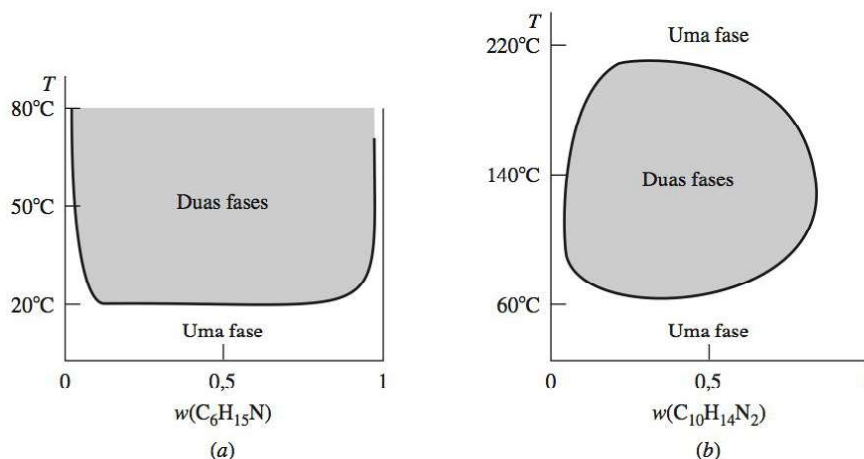



Figura 12.17

Diagrama de fase líquido-líquido da temperatura em função da composição para (*a*) água-trietilamina; (*b*) água-nicotina. O eixo horizontal é a fração ponderal do líquido orgânico. Em (*b*), a pressão do sistema se iguala à pressão de vapor da(s) solução(ões) e, portanto, não é constante.

duas fases em equilíbrio ficam cada vez mais parecidas, até que, no ponto crítico, as duas fases ficam idênticas, produzindo um sistema monofásico.

Para certos pares de líquidos, diminuir a temperatura leva a uma maior miscibilidade e o diagrama líquido-líquido se assemelha à Fig. 12.17*a*. Um exemplo é água-trietilamina. Eventualmente, um sistema apresenta uma combinação dos comportamentos vistos nas Figs. 12.16 e 12.17*a*, e o diagrama de fase se assemelha à Fig. 12.17*b*. Tais sistemas têm temperaturas críticas de solução inferior e superior. Exemplos são nicotina-água e *m*-toluidina-glicerol. As temperaturas críticas de solução inferiores na Fig. 12.17 se devem a um aumento das ligações hidrogênio entre a água e a amina à medida que *T* diminui; veja J. S. Walker e C. A. Vause, *Scientific American*, maio de 1987, p. 98.

As regiões bifásicas nas Figs. 12.16 e 12.17 são chamadas de **lacunas de miscibilidade**.

Ainda que frequentemente seja afirmado que gases são miscíveis em todas as proporções, na realidade são conhecidos diversos casos de lacunas de miscibilidade gás-gás. Os exemplos incluem CO_2-H_2O, NH_3-CH_4 e He-Xe. Essas lacunas ocorrem a temperaturas acima das temperaturas críticas de ambos os componentes e, dessa maneira, pela terminologia convencional da Seção 8.3, envolvem dois gases. A maior parte de tais lacunas ocorre a pressões bastante altas e massas específicas semelhantes ao líquido; no entanto, o *n*-butano-hélio apresenta uma lacuna de miscibilidade a pressões tão baixas quanto 40 atm. Veja R. P. Gordon, *J. Chem. Educ.*, **49**, 249 (1972).

EXEMPLO 12.5 Composições das fases em uma região bifásica

A Fig. 12.18 mostra um diagrama de fase líquido-líquido da água (W) e 1-butanol (B) na pressão de vapor do sistema. Determine o número de mols de cada substância em cada fase, se 4,0 mol de W e 1,0 mol de B são agitados juntos a 30ºC.

O x_B global é (1,0 mol)/(5,0 mol) = 0,20. A 30ºC, o ponto $x_B = 0{,}20$ localiza-se na região bifásica. Traçando uma linha de amarração a 30ºC ao longo da região bifásica, obtemos a linha RS. Sejam α e β as fases presentes. O ponto R fica em $x_B^\alpha = 0{,}02$. O ponto S fica a $x_B^\beta = 0{,}48$. Temos

$$n_B = n_B^\alpha + n_B^\beta = x_B^\alpha n^\alpha + x_B^\beta n^\beta$$

$$1{,}0 \text{ mol} = 0{,}02n^\alpha + 0{,}48(5{,}0 - n^\alpha)$$

$$n^\alpha = 3{,}04 \text{ mol}, \qquad n^\beta = 5{,}00 \text{ mol} - 3{,}04 \text{ mol} = 1{,}9_6 \text{ mol}$$

$$n_B^\alpha = x_B^\alpha n^\alpha = 0{,}02(3{,}0_4 \text{ mol}) = 0{,}06 \text{ mol}, \quad n_B^\beta = 0{,}48(1{,}9_6 \text{ mol}) = 0{,}94 \text{ mol}$$

$$n_W^\alpha = n^\alpha - n_B^\alpha = 3{,}0_4 \text{ mol} - 0{,}06 \text{ mol} = 2{,}9_8 \text{ mol}$$

$$n_W^\beta = n_W - n_W^\alpha = (4{,}0 - 2{,}9_8) \text{ mol} = 1{,}0_2 \text{ mol}$$

Alternativamente, pode ser utilizada a regra da alavanca.

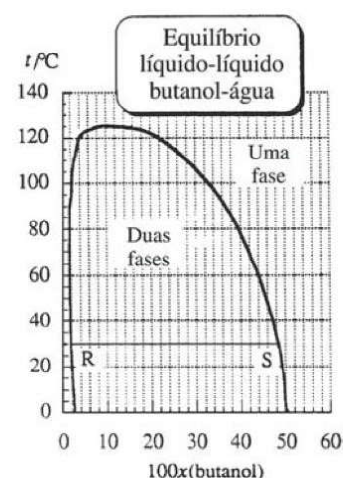



Figura 12.18

Diagrama de fase líquido-líquido de butanol e água a 1 atm.

Exercício

Resolva esse exemplo aplicando a regra da alavanca.

Exercício

Repita esse exemplo para 3,0 mol de W e 1,0 mol de B agitados juntos a 90ºC. (*Resposta*: $n_W^\alpha = 1{,}3$ mol, $n_B^\alpha = 0{,}02_6$ mol, $n_W^\beta = 1{,}7$ mol, $n_B^\beta = 0{,}98$ mol.)

Coeficientes de Partição

Suponha que os solventes A e B sejam parcialmente miscíveis à temperatura T formando as fases α (uma solução diluída de B no solvente A) e β (uma solução diluída de A em B), quando agitados a T. Se adicionarmos o soluto i ao sistema, ele se distribuirá entre as fases α e β de modo a satisfazer $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. Considerando a escala de concentração, temos [Eq. (10.31)]

$$\mu_{c,i}^{\circ,\alpha} + RT \ln (\gamma_{c,i}^\alpha c_i^\alpha / c^\circ) = \mu_{c,i}^{\circ,\beta} + RT \ln (\gamma_{c,i}^\beta c_i^\beta / c^\circ)$$

$$\ln (\gamma_{c,i}^\alpha c_i^\alpha / \gamma_{c,i}^\beta c_i^\beta) = -(\mu_{c,i}^{\circ,\alpha} - \mu_{c,i}^{\circ,\beta})/RT$$

$$K_{AB,i} \equiv \frac{c_i^\alpha}{c_i^\beta} = \frac{\gamma_{c,i}^\beta}{\gamma_{c,i}^\alpha} \exp[-(\mu_{c,i}^{\circ,\alpha} - \mu_{c,i}^{\circ,\beta})/RT] \tag{12.45}$$

A grandeza $K_{AB,i} \equiv c_i^\alpha / c_i^\beta$ é o **coeficiente de partição** (ou **coeficiente de distribuição**) para o soluto i nos solventes A e B. (Lembre-se das extrações realizadas em funil de separação no laboratório de química orgânica.) $K_{AB,i}$ não é exatamente igual à razão entre as solubilidades de i em A e B porque as fases α e β não são A puro e B puro. A exponencial em (12.45) é uma função de T e uma função fraca de P. A equação precedente (12.45) é a relação $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ para a "reação" $i(\beta) \rightarrow i(\alpha)$.

Quando as quantidades de i nas fases α e β mudam, a razão entre os coeficientes de atividade em (12.45) muda, e as concentrações de B na fase α e A na fase β também mudam (veja a Seção 12.12). Portanto, $K_{AB,i}$ depende de quanto i foi adicionado ao sistema e não é uma constante verdadeira a T e P constantes, a menos que α e β sejam soluções diluídas ideais. O valor de $K_{AB,i}$ tabelado na literatura é o valor correspondente a soluções muito diluídas de i em α e β, onde os coeficientes de atividade são muito próximos de 1 e a composição das fases α e β são muito próximas do que seriam na ausência do soluto i.

O **coeficiente de partição octanol/água** K_{ow} de um soluto entre as fases formadas por 1-octanol e água é $c^{oct}/c^{água}$, onde oct denota a fase rica em octanol. K_{ow} é amplamente utilizado em estudos de medicamentos e do meio ambiente como uma medida de quanto um soluto se distribui entre uma fase orgânica e uma fase aquosa. O diagrama de fase líquido-líquido do octanol-água assemelha-se à Fig. 12.18; a 25ºC, as fases em equilíbrio têm $x_{octanol}^\alpha = 0{,}793$ e $x_{H_2O}^\beta = 0{,}993$.

Um medicamento com um K_{ow} alto demais tenderá a se acumular no tecido adiposo do corpo, podendo não alcançar sua meta pretendida. Um medicamento com um K_{ow} baixo demais não atravessará facilmente as membranas celulares (que são parecidas com lipídios).

Peixes que nadam em água poluída podem ter concentrações de um poluente como o DDT, que são milhares de vezes a concentração na água, devido à elevada solubilidade do poluente no tecido adiposo dos peixes. O *fator de bioconcentração* (FBC) é definido pela razão entre as concentrações em equilíbrio: FBC $\equiv c_{organismo}/c_{água}$. A medição de um FBC (que varia com a espécie de peixe) é demorada e dispendiosa ($30.000), e pode-se estimar grosseiramente o FBC de um composto orgânico com baixa polaridade a partir de K_{ow} usando $\log_{10}$ FBC $\approx \log_{10} K_{ow} - 1{,}32$, se $1{,}5 < \log K_{ow} < 6{,}5$ [D. Mackay, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 274 (1982); para equações melhores, veja W. M. Meylan *et al.*, *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, 664 (1999); para uma revisão sobre FBC, veja J. A. Arnot e F. Gobas, *Environ. Rev.*, **14**, 257 (2006)]. Altos valores de K_{ow} também são correlacionados com altos valores de absorção preferencial de poluentes orgânicos no solo. As substâncias principais no solo que absorvem poluentes orgânicos são misturas de compostos orgânicos.

12.8 EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE DOIS COMPONENTES

Agora discutiremos diagramas binários sólido-líquido. O efeito da pressão nos sólidos e líquidos é pequeno, e a menos que alguém se interesse por fenômenos de alta pressão, fixa-se P em 1 atm e examina-se o diagrama de fase sólido-líquido de T em função de x_B.

Miscibilidade da Fase Líquida e Imiscibilidade da Fase Sólida

Sejam as substâncias B e C miscíveis em todas as proporções na fase líquida e completamente imiscíveis na fase sólida. Misturar quaisquer quantidades dos líquidos B e C produzirá um sistema monofásico que é uma solução de B mais C. Como os sólidos B e C são completamente insolúveis um em outro, resfriar uma solução líquida de B e C fará com que B sólido puro ou C sólido puro apareçam na solução.

A aparência típica do diagrama de fase sólido-líquido para esse caso é apresentada na Fig. 12.19. T_B^* e T_C^* são os pontos de congelamento de B puro e C puro.

A origem das regiões nesse diagrama é vista a seguir. No limite de baixa temperatura, temos uma mistura bifásica de B sólido puro mais C sólido puro, já que os sólidos são imiscíveis. No limite de T alto, temos uma solução líquida monofásica de B mais C, uma vez que os líquidos são miscíveis. Agora considere o resfriamento de uma solução líquida de B e C que tem x_B^l próximo de 1 (lado direito do diagrama). Eventualmente, atingimos uma temperatura na qual o solvente B começa a congelar, dando uma região bifásica com B sólido em equilíbrio com uma solução líquida de B e C. A curva DE, dessa forma, dá o abaixamento do ponto de congelamento de B devido ao soluto C. Da mesma forma, se resfriarmos uma solução líquida de B mais C que tem x_C^l próximo de 1 (lado esquerdo do diagrama), obtemos finalmente C puro congelando e AFGE é a curva de abaixamento do ponto de congelamento de C devido ao soluto B. Se resfriarmos uma mistura bifásica de solução mais qualquer um dos dois sólidos, a solução finalmente congelará, dando uma mistura de B sólido e C sólido.

As duas curvas do ponto de congelamento se cruzam no ponto E. Para uma solução com x_B^l à esquerda de E, o sólido C congelará à medida que T for caindo. Para x_B^l à direita de E, o sólido B congelará. Nos valores de T e x_B^l correspondentes ao ponto E, os potenciais químicos de B e C na solução se igualam aos potenciais químicos de B e C sólidos puros, respectivamente, e B e C congelarão quando uma solução com a composição eutética x_B''' for resfriada. O ponto E é o **ponto eutético** (do grego *eutektos*, "facilmente derretido").

A parte da linha DE com x_B muito próximo de 1 pode ser calculada a partir da equação da solução diluída ideal (12.14) com A e B substituídos por B e C, respectivamente. Da mesma forma, a parte da linha AFGE com x_B muito próximo de 0 (e, portanto, x_C muito próximo de 1) pode ser calculada a partir de (12.14) com A e B substituídos por C e B, respectivamente. Longe das extremidades dessas linhas, a Eq. (12.7) com A substituído por B ou C se aplica. Essa equação exata é difícil de usar para determinar o ponto de congelamento T_f como uma função de x_B ou x_C. Para se ter uma ideia grosseira da forma das curvas DE e AE, ignoramos as dependências que $\Delta_{fus}H_{m,B}$ e $\Delta_{fus}H_{m,C}$ têm da temperatura, e aproximamos γ_B e γ_C como 1

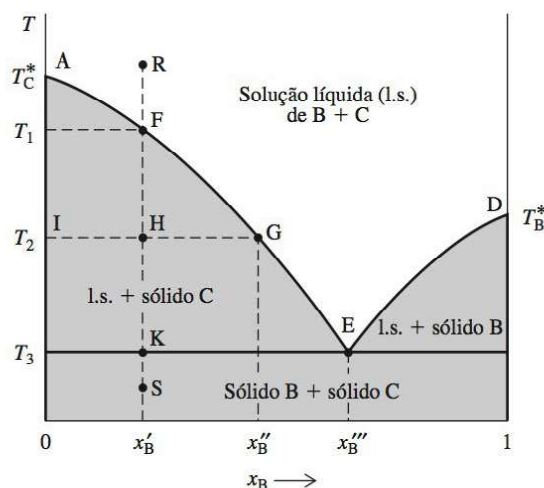



Figura 12.19

Diagrama de fase sólido-líquido para completa miscibilidade no estado líquido e completa imiscibilidade no estado sólido. P é mantida constante.

em toda a faixa de composição das soluções (essa aproximação de solução ideal geralmente é bastante ruim). Dessa maneira, a equação muito aproximada para DE é

$$R \ln x_B \approx \Delta_{fus}H_{m,B}\left(\frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T}\right) \qquad \text{para DE} \qquad (12.46)$$

A equação aproximada para AE é obtida substituindo-se B por C em (12.46).

Suponha que iniciemos no ponto R na Fig. 12.19 e resfriemos isobaricamente uma solução líquida de B e C com composição x'_B. A composição global do sistema fechado permanece constante em x'_B, e seguimos verticalmente a partir de R. Quando T atinge T_1, o sólido C começa a congelar. À medida que C congela, x_B^l aumenta e (uma vez que B é o soluto aqui) o ponto de congelamento é reduzido ainda mais. Para congelar mais do solvente (C), devemos, portanto, baixar a temperatura ainda mais. Em uma temperatura típica T_2, existe um equilíbrio entre uma solução, cuja composição é dada pelo ponto G como x''_B, e C sólido, cuja composição é dada pelo ponto I como $x_B = 0$. Como sempre, os pontos nas extremidades da linha de amarração (GHI) dão as composições das duas fases em equilíbrio. A regra da alavanca dá $n_C^s\overline{HI} = (n_B^l + n_C^l)\overline{HG}$, onde n_C^s é o número de mols do sólido C em equilíbrio com uma solução de n_B^l mols de B mais n_C^l mols de C. No ponto F, a regra da alavanca dá $n_C^s = 0$. À medida que T cai ao longo da linha FHK, a distância horizontal até a linha AFGE aumenta, indicando um aumento de n_C^s.

À medida que T é diminuído ainda mais, eventualmente atingimos a **temperatura eutética** T_3 no ponto K. Aqui, a solução tem composição x'''_B (ponto E), e agora tanto o sólido C quanto o sólido B congelam, já que ambos os sólidos congelam quando uma solução com a composição eutética é resfriada. As quantidades relativas de B e C que congelam em E correspondem à composição eutética x'''_B, e toda a solução remanescente congela a T_3 sem qualquer mudança da composição. Em K, três fases estão em equilíbrio (solução, sólido B e sólido C), então a regra da alavanca (12.41) não se aplica. Com três fases, temos $f = 2 - 3 + 2 = 1$ grau de liberdade; esse grau de liberdade foi eliminado pela especificação de que P seja fixa a 1 atm. Dessa maneira, não há quaisquer graus de liberdade para o sistema trifásico, e a temperatura deve permanecer constante em T_3 até que toda a solução tenha congelado e o número de fases tenha caído para 2. Abaixo de T_3, simplesmente estamos resfriando uma mistura do sólido B mais o sólido C. Os pontos extremos de uma linha de amarração horizontal traçada pelo ponto S ficam em $x_B = 0$ e $x_B = 1$, e essas são as composições das fases [C(s) puro e B(s) puro] presentes em S.

Se invertermos o processo e iniciarmos no ponto S com sólido B mais sólido C, o primeiro líquido formado terá a composição eutética x'''_B. Os sistemas permanecerão no ponto K até que todo o B tenha derretido, juntamente com C suficiente para dar uma solução com composição eutética. Então, o sólido C restante derreterá na faixa de temperatura T_3 a T_1. (Uma faixa estreita do ponto de fusão é um dos testes que os químicos orgânicos utilizam para a pureza de um composto.) Uma mistura de sólidos que tem a composição eutética fundirá inteiramente em uma temperatura (T_3). Uma solução de B e C que tem a composição eutética congelará inteiramente na temperatura T_3 produzindo uma mistura eutética dos sólidos B e C. Entretanto, uma mistura eutética não é um composto. O exame microscópico mostrará que o sólido eutético é uma mistura íntima de cristais de B e cristais de C.

Os sistemas com o diagrama de fase sólido-líquido da Fig. 12.19 são chamados de *sistemas eutéticos simples*. Exemplos incluem Pb—Sb, benzeno−naftaleno, Si—Al, KCl—AgCl, Bi—Cd, C_6H_6—CH_3Cl e clorofórmio−anilina.

Soluções Sólidas

Certos pares de substâncias formam soluções sólidas. Em uma solução sólida de B e C, não existem quaisquer cristais individuais de B ou C. Em vez disso, as moléculas, átomos ou íons estão misturados em nível molecular, e a composição da solução pode ser variada continuamente em uma certa faixa. As soluções sólidas são preparadas pela condensação de um vapor de B e C ou pelo resfriamento de uma solução líquida de B e C. Dois sólidos podem ser completamente miscíveis, parcialmente miscíveis ou completamente imiscíveis.

Em uma solução sólida *intersticial*, as moléculas ou átomos de B (que devem ser pequenos) ocupam interstícios (buracos) na estrutura cristalina da substância C. Por exemplo, o aço é

uma solução em que os átomos de carbono ocupam interstícios na estrutura cristalina do Fe. Em uma solução sólida *substitucional*, as moléculas ou átomos ou íons de B substituem os de C em locais aleatórios na estrutura cristalina. Os exemplos incluem Cu—Ni, Na_2CO_3—K_2CO_3 e *p*-diclorobenzeno–*p*-dibromobenzeno. Os sólidos substitucionais são formados por substâncias com átomos, moléculas ou íons de tamanho e estrutura semelhantes.

A análise de um óxido ou sulfeto de metal de transição frequentemente mostra uma violação aparente da lei das proporções definidas. Por exemplo, o ZnO geralmente tem uma razão molar Zn/O ligeiramente maior que 1. A explicação é que o "óxido de zinco" na realidade é uma solução sólida intersticial de Zn em ZnO.

Miscibilidade na Fase Líquida e Miscibilidade na Fase Sólida

Alguns pares de substâncias são completamente miscíveis no estado sólido. Os exemplos incluem Cu—Ni, Sb—Bi, Pd—Ni, KNO_3—$NaNO_3$ e *d*-carvoxima–*l*-carvoxima. Com miscibilidade completa em ambas as fases, líquida e sólida, o diagrama de fase binária de T-x_B pode ser semelhante ao da Fig. 12.20, que é para o Cu—Ni.

Se uma mistura fundida de Cu e Ni com qualquer composição é resfriada, uma solução sólida começa a congelar. Essa solução sólida é mais rica em Ni do que a solução líquida. À medida que o sistema bifásico sólido e mistura fundida é resfriado ainda mais, a fração molar do Ni diminui tanto na solução sólida quanto na mistura fundida líquida. Por fim, é formada uma solução sólida que tem a mesma composição que a mistura fundida líquida com a qual começamos.

Observe que o ponto de congelamento do Cu é *elevado* pela presença de uma pequena quantidade de Ni. Na discussão sobre abaixamento do ponto de congelamento na Seção 12,3, admitimos imiscibilidade na fase sólida, de modo que apenas solvente sólido puro congela. Quando os sólidos são miscíveis, o ponto de congelamento do componente de ponto de fusão menor pode ser elevado pela presença do segundo componente. Uma situação análoga é a elevação do ponto de ebulição. Quando o soluto é não volátil, o ponto de ebulição do solvente é elevado. No entanto, se o soluto é mais volátil que o solvente, o ponto de ebulição do solvente pode ser diminuído. Observe a semelhança entre os diagramas de fase sólido-líquido de T em função de x_B nas Figs. 12.20 e 12.21*a* e os diagramas de fase líquido-vapor de T em função de x_B nas Figs. 12.12 e 12.14*b*, respectivamente.

Quando os dois sólidos miscíveis formam uma solução sólida aproximadamente ideal, o diagrama de fase sólido-líquido se assemelha à Fig. 12.20. No entanto, quando há grandes desvios da idealidade, o diagrama de fase sólido-líquido pode mostrar um mínimo ou um máximo. A Fig. 12.21*a* para o Cu–Au mostra um mínimo. A Fig. 12.21*b*, para os isômeros óticos *d*-carvoxima–*l*-carvoxima ($C_{10}H_{12}NOH$), mostra um máximo. Aqui, o ponto de congelamento de cada composto é elevado pela presença do outro. O forte desvio negativo da idealidade indica que, no estado sólido, as moléculas da *d*-carvoxima preferem se associar às moléculas da *l*-carvoxima que com sua própria espécie.

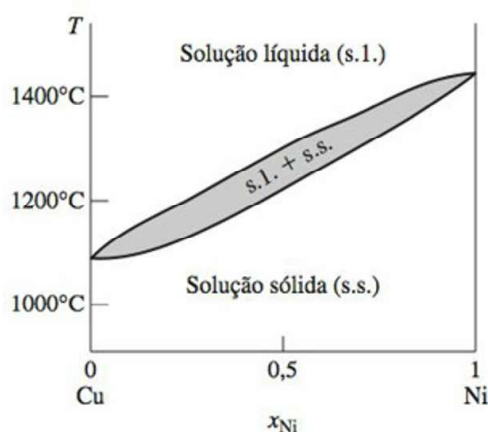
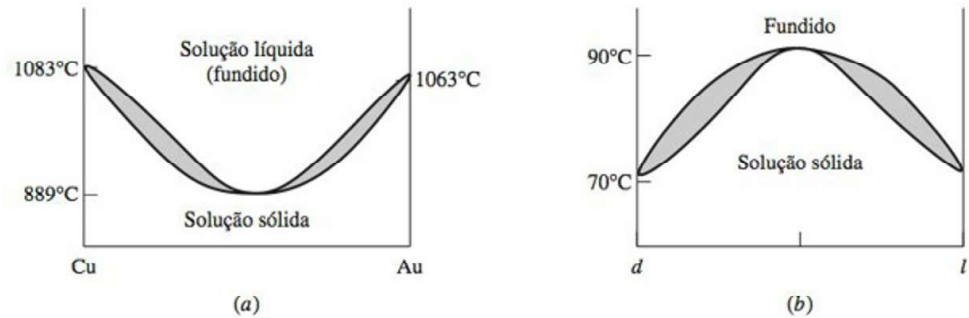



Figura 12.20

Diagrama de fase sólido-líquido do Cu—Ni a 1 atm.

Figura 12.21

Diagrama de fase sólido-líquido de T em função de x_B a 1 atm para (*a*) Cu–Au; (*b*) *d*-carvoxima–*l*-carvoxima.

Miscibilidade em Fase Líquida e Miscibilidade Parcial em Fase Sólida

Quando B e C são completamente miscíveis em fase líquida e parcialmente miscíveis em fase sólida, o diagrama de T em função de x_B é semelhante ao da Fig. 12.22, que é para o Cu–Ag.

Se um fundido líquido (solução) de Cu e Ag com $x_{Cu} = 0{,}2$ é resfriado, no ponto S uma fase sólida (chamada de fase α), que é a solução saturada de Cu e Ag, começa a se separar. A composição inicial dessa solução sólida é dada pelo ponto Y na extremidade da linha de amarração SY. À medida que a mistura bifásica da solução líquida mais a solução sólida é resfriada ainda mais, a porcentagem de Cu na solução sólida que está em equilíbrio com o fundido aumenta. No ponto U, o fundido tem a composição eutética, e duas fases sólidas agora congelam — a fase α (Ag sólida saturada de Cu) e a fase β (Cu sólido saturado de Ag). O exame do sólido em V mostrará grandes cristais da fase α (que se formaram antes do ponto U ser alcançado) e minúsculos cristais das fases α e β (que se formaram em U).

Uma complicação é que a difusão de moléculas, átomos e íons através dos sólidos é bastante lenta, e leva um longo tempo para o equilíbrio ser alcançado em uma fase sólida. No ponto T, o sólido em equilíbrio com o fundido tem uma composição dada pelo ponto Z, ao passo que o primeiro sólido congelado tinha uma composição dada por Y. Pode ser necessário manter o sistema no ponto T por um longo tempo antes da fase sólida ficar homogênea com a composição Z em toda a sua extensão.

A velocidade de difusão em sólidos depende da temperatura. Em temperaturas elevadas, e não muito abaixo dos pontos de fusão dos sólidos, a difusão no estado sólido é geralmente rápida o suficiente para permitir que o equilíbrio seja atingido em poucos dias. À temperatura ambiente, a difusão é tão lenta que pode ser que leve muitos anos para chegar ao equilíbrio em um sólido. No Wright Park em Manhattan, Nova Iorque, EUA, existe a escultura *3000* EC, de Terry Fugate-Wilcox. A obra de arte tem uma torre de 36 pés (cerca de 11 m) de altura consistindo em placas alternadas de alumínio e magnésio aparafusadas. Supostamente no ano 3000, a difusão no estado sólido terá transformado a escultura em uma liga homogênea dos dois metais.

A região bifásica identificada como $\alpha + \beta$ na Fig. 12.22 é uma lacuna de miscibilidade (Seção 12.7). As regiões bifásicas α + solução líquida e β + solução líquida formam um **"*loop*" de transição de fase**. As regiões bifásicas nas Figs. 12.10 e 12.20 ilustram o mais

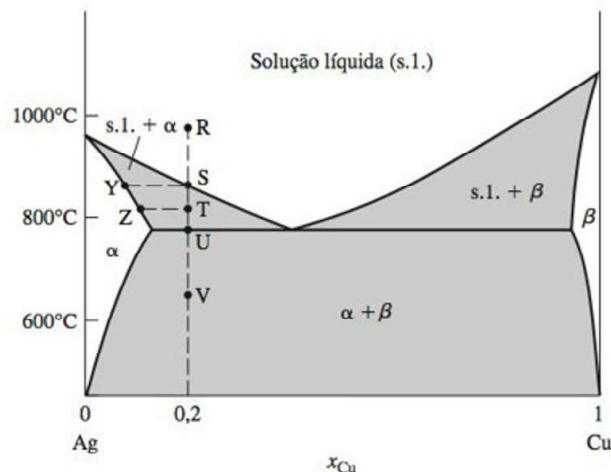



Figura 12.22

Diagrama de fase sólido-líquido para o Cu–Ag a 1 atm.

simples dos tipos de "*loop*" de transição de fase. Cada uma das Figs. 12.22 e 12.14*b* mostra um "*loop*" de transição de fase com um mínimo. A Fig. 12.22 mostra a interseção de uma lacuna de miscibilidade com um "*loop*" de transição de fase que tem um mínimo. A Fig. 12.23 mostra como podemos imaginar um diagrama de fase como a Fig. 12.22 surgindo pela aproximação da lacuna de miscibilidade na fase sólida, que finalmente intercepta um "*loop*" de transição de fase sólido-líquido que tem um mínimo. O diagrama de fase condensada do Ni–Au se assemelha à Fig. 12.23*b*.

Certos diagramas de fase sólido-líquido resultam da interseção de uma lacuna de miscibilidade na fase sólida com um "*loop*" de transição de fase sólido-líquido como o da Fig. 12.20. Isso produz um diagrama de fase como a Fig. 12.24. A fase α é uma solução sólida de B na estrutura cristalina de C; a fase β é uma solução sólida de C em B. Se um sólido α de composição F é aquecido, começa a se fundir no ponto G, formando uma mistura bifásica de α e solução líquida de composição inicial N. No entanto, quando o ponto H é atingido, a parcela restante da fase α "funde-se" formando líquido de composição M mais fase sólida β de composição R; $\alpha(s) \rightarrow \beta(s)$ + solução líquida. Durante essa transição, as três fases α, β e líquido estão presentes, e o número de graus de liberdade é $f = 2 - 3 + 2 = 1$; no entanto, uma vez que P é mantida fixa em 1 atm, o sistema tem 0 graus de liberdade, e a transição de α para β + líquido deve ocorrer em uma temperatura constante (chamada de *temperatura peritética*). Um aquecimento adicional após a transição em H nos leva primeiramente para uma região bifásica de β mais solução líquida e finalmente para uma região monofásica de solução líquida. Uma *transição de fase peritética* (por exemplo, a transição em H) é uma onde o aquecimento transforma uma fase sólida em uma fase líquida mais uma segunda fase sólida: sólido$_1$ → líquido + sólido$_2$. Ao contrário, uma transição de fase eutética tem o padrão no aquecimento: sólido$_1$ + sólido$_2$ → líquido.

Formação de Compostos—Miscibilidade na Fase Líquida e Imiscibilidade na Fase Sólida

De forma bastante frequente, as substâncias B e C formam um composto sólido que pode existir em equilíbrio com o líquido. A Fig. 12.25 apresenta o diagrama de fase sólido-líquido para o fenol (P) mais anilina (A), que formam o composto $C_6H_5OH{\cdot}C_6H_5NH_2$ (PA). A fração molar da anilina x_A na abscissa é calculada supondo-se que apenas anilina e fenol (e nenhum composto adicional) estão presentes. Ainda que o sistema tenha $c = 3$ (em vez de 2), o número de graus de liberdade fica inalterado pela formação do composto, pois agora temos a restrição de equilíbrio $\mu_P + \mu_A = \mu_{PA}$. Assim, $c - r - a = c_{ind}$ na Eq. (7.10) ainda é 2, e o sistema é binário.

A Fig. 12.25 pode ser entendida quantitativamente imaginando-se que ela consiste em um diagrama eutético simples para fenol-PA adjacente a um digrama eutético simples para PA-anilina. A solução líquida na parte superior do diagrama é uma mistura em equilíbrio de P, A e PA. Dependendo da composição da solução, fenol sólido, PA sólido ou anilina sólida se separará mediante resfriamento, até que uma das duas temperaturas eutéticas seja atingida, quando então um segundo sólido também congela. Se uma solução com $x_A = 0{,}5$ é resfriada, apenas o PA sólido puro se separará e a solução congelará inteiramente em uma temperatura (31°C), o ponto de fusão do PA. Muito embora cada uma das curvas de abaixamento do ponto de congelamento para P e para A inicie com coeficiente angular não nulo, a curva

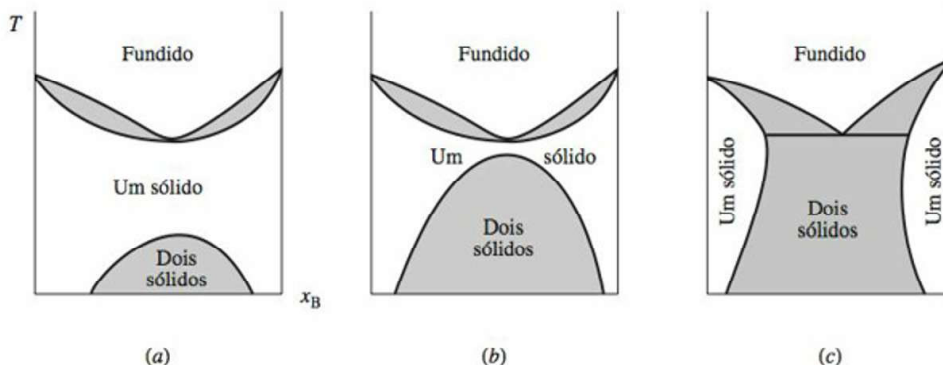



Figura 12.23

Uma lacuna de miscibilidade na fase sólida se aproxima e em (*c*) corta um "*loop*" de transição de fase sólido-líquido.

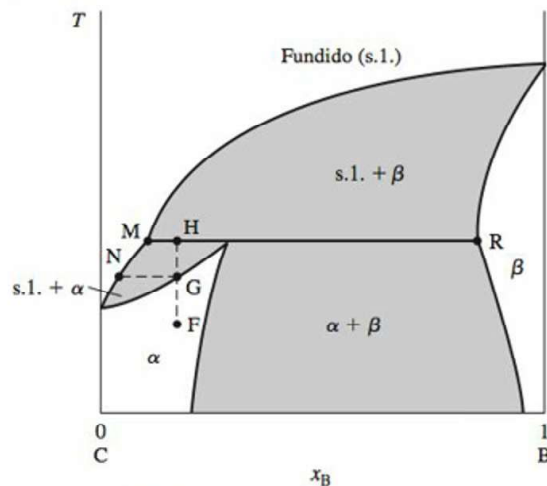



Figura 12.24

Diagrama de fase sólido-líquido com uma temperatura peritética.

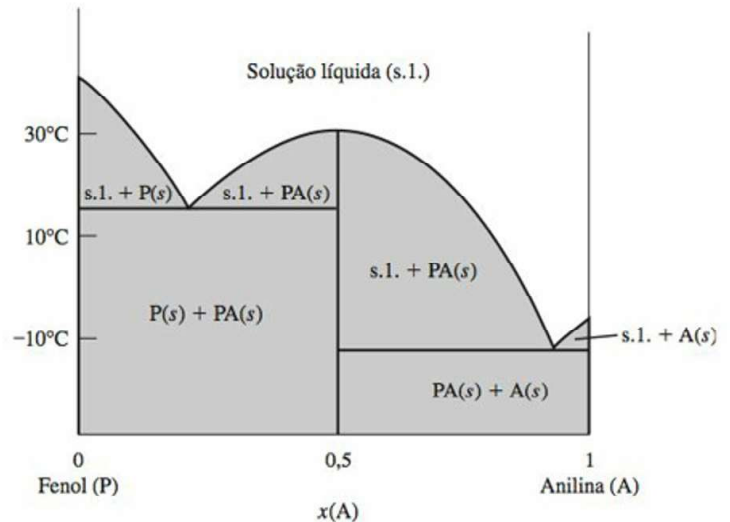



Figura 12.25

Diagrama de fase sólido-líquido do fenol-anilina a 1 atm. Os símbolos P(*s*), PA(*s*) e A(*s*) representam fenol sólido, composto de adição sólido e anilina sólida, respectivamente.

de abaixamento do ponto de congelamento do PA tem coeficiente angular zero no ponto de fusão do PA (prova disso é dada em *Haase e Schönert*, p. 101).

Como sempre, a composição de cada fase presente em uma região bifásica é dada pelos pontos extremos de uma linha de amarração traçada ao longo daquela região. Por exemplo, uma linha de amarração (horizontal) traçada em uma das regiões 1.s. + PA(*s*) da Fig. 12.25 se estende desde a linha vertical em $x(\mathrm{A}) = 0{,}5$ [correspondente à fase PA(*s*)] até a curva que separa a região 1.s. + PA(*s*) da região l.s.

Alguns sistemas formam diversos compostos. Se *n* compostos são formados, o diagrama de fase sólido-líquido pode ser visualizado como consistindo em $n + 1$ diagramas de fase eutética simples adjacente (contanto que não haja quaisquer pontos peritéticos — veja os dois parágrafos seguintes). Para um exemplo, veja o Probl. 12.51.

Formação de Compostos com Fusão Incongruente—Miscibilidade em Fase Líquida e Imiscibilidade em Fase Sólida. A Fig. 12.26*a* mostra um diagrama de fase com a formação do composto sólido A_2B. Agora, imagine que o ponto de fusão de A seja aumentado, produzindo a Fig. 12.26*b*. Um maior aumento do ponto de fusão de A produzirá a Fig. 12.26*c*. Na Fig. 12.26*c*, a curva de abaixamento do ponto de congelamento de A não intercepta mais a curva de abaixamento do ponto de congelamento de A_2B que está à direita (curva CE nas Figs. 12.26*a* e *b*), então o ponto eutético entre o composto A_2B e A é eliminado. Ao invés disso, a interseção no ponto *P* produz o diagrama de fase da Fig. 12.26*c*. (O sistema K−Na tem o diagrama de fase da Fig. 12.26*c*; o composto formado é o Na_2K.)

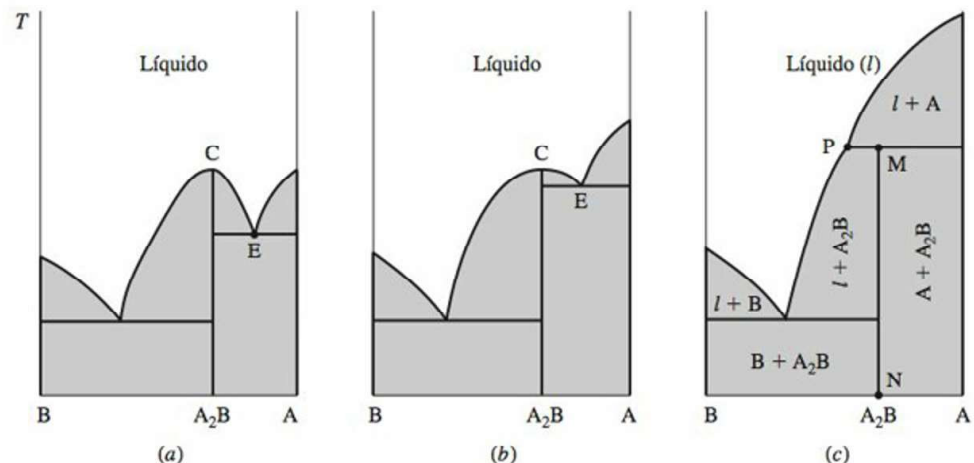



Figura 12.26

Origem de um ponto peritético.

A linha MN é o sólido puro A_2B. Se o sólido A_2B é aquecido, ele se funde bruscamente à temperatura T_P, dando uma solução líquida (cuja composição é dada pelo ponto P) em equilíbrio com o sólido A puro; $A_2B(s) \rightarrow A(s)$ + solução. Dessa forma, pelo menos alguma decomposição do composto ocorre na fusão. Uma vez que a solução líquida formada tem um valor de x_A diferente do composto, diz-se que o composto funde *incongruentemente*. (O composto na Fig. 12.25 funde *congruentemente* produzindo um líquido com o mesmo x_A que o composto sólido.) O ponto P é chamado de *ponto peritético*. Quando são formados diversos compostos, existe a possibilidade de mais de um ponto peritético. No sistema Cu—La, os compostos LaCu e $LaCu_4$ fundem incongruentemente, e os compostos $LaCu_2$ e $LaCu_6$ fundem congruentemente.

Métodos Experimentais

Uma das maneiras de determinar um diagrama de fase sólido-líquido experimentalmente é pela *análise térmica*. Aqui, permite-se que uma solução líquida (fundida) dos dois componentes resfrie e mede-se a temperatura do sistema como uma função do tempo; isso é repetido para diversas composições líquidas para dar um conjunto de curvas de resfriamento. A variável tempo t é aproximadamente proporcional à quantidade de calor q perdido pelo sistema, de modo que o coeficiente angular dT/dt de uma curva de resfriamento é aproximadamente proporcional ao recíproco da capacidade calorífica do sistema $C_P = dq_P/dT$. Curvas de resfriamento típicas para o sistema eutético simples da Fig. 12.19 são apresentadas na Fig. 12.27.

Quando C puro é resfriado (curva1), a temperatura permanece constante no ponto de congelamento T_C^*, enquanto toda a amostra congela. A capacidade calorífica do sistema C(s) + C(l), a T_C^*, é infinita (Seção 7.5). A ligeira queda abaixo do ponto de congelamento é devido ao superresfriamento. Depois que a amostra está congelada, a temperatura cai à medida que o sólido C é resfriado. A curva 2 é para uma mistura líquida com a composição do ponto R na Fig. 12.19. Aqui, quando o sólido C começa a congelar em T_1, o coeficiente angular da curva de resfriamento muda. Essa mudança do coeficiente angular é chamada de ponto de **ruptura** (break point). O ponto de ruptura ocorre porque a capacidade calorífica do sistema C(s) + sol. líq. é maior que a do sistema que consiste apenas em solução líquida, uma vez que muito do calor removido do primeiro sistema serve para converter o líquido C em sólido C ao invés de diminuir a temperatura do sistema. Quando o sistema atinge a temperatura eutética T_3, todo o líquido restante congela em uma temperatura constante e a curva de resfriamento fica horizontal, exibindo o que é chamado de **parada** eutética. Representando-se graficamente as temperaturas dos pontos de ruptura da curva de resfriamento observados em função de x_B, geramos as curvas AE e DE de abaixamento do ponto de congelamento da Fig. 12.19.

Uma outra forma de determinar diagramas de fase é manter um sistema de composição global conhecida em uma temperatura fixa por tempo suficiente para o equilíbrio ser alcançado. As fases presentes são, então, separadas e analisadas quimicamente. Isso é repetido para muitas diferentes composições e temperaturas gerando o diagrama de fase.

Os equilíbrios sólido-líquido normalmente são estudados com o sistema aberto para a atmosfera. A solubilidade do ar nas fases líquida e sólida geralmente é pequena o suficiente

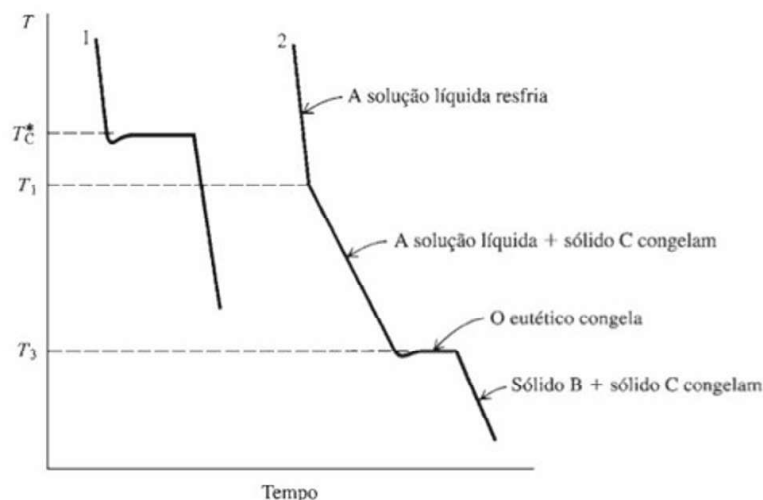



Figura 12.27

Duas curvas de resfriamento para a Fig. 12.19. A curva 1 é para C puro. A curva 2 é para uma solução de B no solvente C.

para ser ignorada, e a atmosfera simplesmente atua como um pistão que fornece uma pressão externa constante de 1 atm. A atmosfera não é parte do sistema, e, portanto, na aplicação da regra das fases ao sistema não se conta com a atmosfera como uma das fases ou se inclui O_2 e N_2 como componentes do sistema. Também, como a pressão é fixa, o número de graus de liberdade é reduzido em 1.

12.9 ESTRUTURA DOS DIAGRAMAS DE FASE

Os diagramas de fase P-T de um único componente do Capítulo 7 contêm *áreas monofásicas* separadas por *curvas bifásicas*; as curvas bifásicas se interceptam nos *pontos trifásicos* (pontos triplos). Uma transição de fase (por exemplo, sólido para líquido) corresponde a mover-se de uma área monofásica para outra. Durante uma transição, o sistema contém duas fases em equilíbrio, e seu estado é representado por um ponto em uma curva bifásica. Em um ponto triplo, três fases coexistem em equilíbrio.

Os diagramas de fase binários de T em função de x_B das Seções 12.6 a 12.8 consistem em *áreas monofásicas*, *áreas bifásicas*, *linhas verticais monofásicas* e *linhas horizontais trifásicas*.

As áreas bifásicas são ou lacunas de miscibilidade ou "*loops*" de transição de fase. Exemplos de lacunas de miscibilidade são as áreas bifásicas nas Fig. 12.16 e 12.17, a região $\alpha + \beta$ nas Figs. 12.22 e 12.24, a região de sólido B + sólido C da Fig. 12.19, e as regiões na parte inferior esquerda e inferior direita da Fig. 12.25. Exemplos de "*loops*" de transição de fase são as regiões $l + v$ nas Figs. 12.12 e 12.14*b*, as regiões l.s. + sólido C e l.s. + sólido B da Fig. 12.19 e as regiões l.s. + α e l.s. + β da Fig. 12.22.

Quando o sistema consiste em uma fase, essa fase ou é uma substância pura ou uma solução. Se a fase é uma substância pura, ela tem um valor de x_B fixo e, dessa forma, corresponde a uma linha vertical no diagrama T-x_B. Exemplos são as linhas em $x_B = 0$ e $x_B = 1$ na Fig. 12.19 e as linhas em $x_A = 0$, 0,5 e 1 na Fig. 12.25. Se a fase é uma solução (sólida, líquida ou gasosa), x_B pode ser variado continuamente em uma certa faixa, da mesma forma que a temperatura, de modo que obtemos uma área monofásica. Exemplos são as regiões de líquido na parte superior das Figuras 12.19 e 12.20, a região de vapor na Fig. 12.12, as regiões de sólido nas partes inferiores das Figs. 12.20 e 12.21, e a fase α e a fase β na Fig. 12.22. Repetindo, uma linha monofásica vertical corresponde a uma substância pura; uma área monofásica corresponde a uma solução.

Quando um sistema binário tem três fases em equilíbrio, $f = c_{ind} - p + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$, mas como P é fixa, f é reduzido a 0. Portanto, T é fixa, e a existência de três fases em equilíbrio em um sistema binário tem que corresponder a uma reta horizontal (isotérmica) no diagrama de T em função de x_B. Exemplos são as retas horizontais nas Figs. 12.19, 12.22, 12.24 e 12.25.

As composições das fases em equilíbrio em uma reta trifásica são dadas pelos dois pontos nas extremidades da reta e um terceiro ponto que ocorre na interseção de uma reta vertical ou de uma curva de equilíbrio de fase com a reta trifásica.

Quando o sistema passa de uma região monofásica para uma região bifásica, a curva de resfriamento apresenta um ponto de ruptura (break point). A curva de resfriamento apresenta uma parada em uma reta trifásica e na transição de uma região monofásica (curva ou área) para outra região monofásica (por exemplo, nos pontos de congelamento de substâncias puras tais como P, A, e PA na Fig. 12.25).

Cada ponto em um diagrama de fase representa um estado em equilíbrio. A localização do ponto no diagrama nos diz os valores da temperatura, da pressão e das frações molares em cada fase. Para um sistema bifásico, a localização do ponto ao longo da linha de amarração nos informa a razão entre o número total de mols em uma fase e o da outra fase.

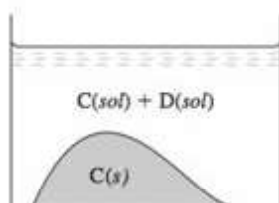



Figura 12.28

Um sistema com sólido C puro em equilíbrio com uma solução de C D. Podemos interpretar o sistema como fornecendo a solubilidade do sólido C no líquido D ou como dando o abaixamento do ponto de congelamento do líquido C devido ao D adicionado.

12.10 SOLUBILIDADE

Em um equilíbrio de solubilidade, temos sólido C puro em equilíbrio com uma solução líquida saturada de C mais D, onde C é identificado como soluto e D, como solvente (Fig. 12.28). Em um equilíbrio de abaixamento do ponto de congelamento, temos sólido C puro em

equilíbrio com uma solução líquida de C mais D, onde C é identificado como o solvente e D como o soluto (Figs. 12.28 e 12.3). Como a identificação de soluto e solvente é arbitrária, as situações de abaixamento do ponto de congelamento e solubilidade são fundamentalmente as mesmas, e podemos aplicar à solubilidade as ideias e equações do abaixamento do ponto de congelamento simplesmente pelo intercâmbio das designações de soluto e solvente.

Por exemplo, a Fig. 12.29 apresenta o diagrama de fase sólido-líquido de T em função de x de dois componentes do sistema benzeno (ben) mais naftaleno (naf), a 1 atm. A curva CE é a curva de abaixamento do ponto de congelamento do solvente naftaleno (cujo ponto de congelamento é 80°C) devido ao soluto benzeno adicionado. Alternativamente, CE pode ser interpretada como a curva de solubilidade do soluto naftaleno no solvente benzeno. Um ponto na linha de amarração tracejada a 25°C à esquerda do ponto S corresponde ao naftaleno sólido em equilíbrio com uma solução líquida que tem $x_{ben} = 0{,}7$ e $x_{naf} = 0{,}3$ (ponto S). O diagrama mostra que o ponto de congelamento do naftelno foi baixado de 80°C para 25°C quando suficiente benzeno foi adicionado ao naftaleno líquido para reduzir a x_{naf} para 0,3. O diagrama ainda mostra que a solubilidade do naftaleno sólido no benzeno líquido a 25°C e 1 atm é 0,3 mol de naftaleno em 0,7 mol de benzeno. Observe na curva CE que a solubilidade do naftaleno no benzeno tende ao infinito à medida que a temperatura da solução se aproxima do ponto de fusão do naftaleno a 80°C. (Os líquidos são completamente miscíveis.)

Uma vez que a curva de solubilidade CE é a curva de abaixamento do ponto de congelamento do naftaleno líquido, em uma solução de naftaleno em benzeno a 25°C, é melhor considerar o soluto naftaleno como estando no estado líquido. Observe ainda que, na expressão $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i$ para o naftaleno na solução (onde é utilizada a Convenção I), $\mu_i^\circ = \mu_i^*$ é o potencial químico do naftaleno *líquido* puro (superresfriado) a T e P da solução.

O que dizer da solubilidade de um sal em água? A Fig. 12.30 apresenta o diagrama de T-x_A para $NaNO_3-H_2O$. A Fig. 12.30 engana um pouco, uma vez que acima de 100°C a pressão do sistema não é mantida constante, mas é fixada ao valor da pressão de vapor da solução mantendo-se o sistema em um recipiente selado. Se o sistema fosse mantido aberto para a atmosfera, ele ferveria acima de 100°C. Como o efeito da pressão nos potenciais químicos da espécie nas fases condensadas é pequeno, o fato de P variar em parte do diagrama de fase é de pouca consequência.

A curva CE na Fig. 12.30 dá o abaixamento do ponto de congelamento da água devido ao $NaNO_3$ adicionado. Alternativamente, podemos interpretar CE como dando a solubilidade da água sólida no $NaNO_3$ líquido superresfriado. Essa segunda interpretação soa estranha, mas é bem válida. A curva DE dá o abaixamento do ponto de congelamento do $NaNO_3$ líquido devido à adição de água. Alternativamente, podemos interpretar DE como dando a solubilidade do $NaNO_3$ sólido em água em várias temperaturas. A segunda interpretação soa mais natural, uma vez que normalmente preparamos uma solução líquida adicionando $NaNO_3$ sólido à água líquida (em vez de resfriar o $NaNO_3 + H_2O$ fundido); além disso, a curva DE normalmente não é investigada acima de 100°C.

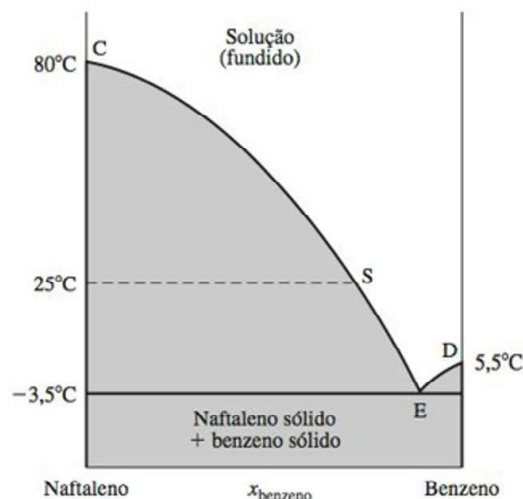
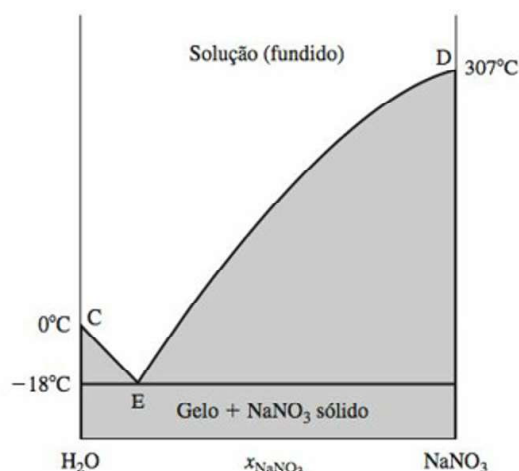



Figura 12.29

Diagrama de fase sólido-líquido para o benzeno–naftaleno a 1 atm.

Figura 12.30

Diagrama de fase sólido-líquido para o $NaNO_3$ H_2O. (Desenho fora de escala.)

Suponha que comecemos com uma mistura em equilíbrio de água líquida e uma grande quantidade de gelo a 0ºC (ponto C na Fig. 12.30) em um recipiente termicamente isolado. Imagine a adição de algum $NaNO_3$ sólido. O $NaNO_3$ dissolve-se na água líquida e baixa o ponto de congelamento da água até uma temperatura T_f que fica abaixo de 0ºC. A solução e o gelo a 0ºC não estão mais em equilíbrio, e o gelo passa a derreter. Já que o sistema está encerrado por paredes adiabáticas, sua energia interna U deve permanecer constante, e a energia para fundir o gelo deve vir às custas da energia cinética das moléculas do sistema. A diminuição da energia cinética molecular significa que a temperatura do sistema cai. A temperatura cairá até chegar ao ponto de congelamento T_f da solução e o equilíbrio ser atingido.

A menor temperatura possível pela adição do $NaNO_3$ ao gelo mais água é a temperatura eutética de –18ºC (ponto E), onde o gelo, o $NaNO_3$ sólido e uma solução aquosa saturada de $NaNO_3$ existem em equilíbrio. Tal sistema permanecerá a –18ºC até o calor que entra no sistema fundir todo o gelo e o sistema se mover para a região entre a curva eutética e DE. As misturas eutéticas são empregadas para fornecer um banho frio a temperatura constante. Para o $NaCl—H_2O$, a temperatura eutética é −21°C; para o $CaCl_2 \cdot 6H_2O—H_2O$ é –50ºC.

A linha ED na Fig. 12.30 mostra que a solubilidade do $NaNO_3$ em água aumenta continuamente com o aumento da temperatura. Esse comportamento normalmente é observado para sólidos em água, mas há exceções. Por exemplo, a solubilidade do Li_2SO_4 em água diminui com o aumento da temperatura para temperaturas até 160ºC. A aparência do diagrama de fase é considerada no Probl. 12.54.

12.11 CÁLCULO COMPUTADORIZADO DE DIAGRAMAS DE FASE

A determinação experimental de diagramas de fase é demorada, e os cálculos computadorizados muitas vezes podem ajudar muito. Para calcular um diagrama de fase, expressa-se a energia livre de Gibbs do sistema como o somatório de G de cada fase: $G = \Sigma_\alpha G^\alpha = \Sigma_\alpha \Sigma_i n_i^\alpha \mu_i^\alpha$ [Eq. (9.23)]. Cada potencial químico é expresso como $\mu_i^\alpha = \mu_i^{\circ,\alpha} + RT \ln \gamma_i^\alpha x_i^\alpha$ [Eq. (10.6)]. Utiliza-se uma combinação de modelos teóricos, dados experimentais e métodos de estimativa para produzir uma expressão para cada coeficiente de atividade como uma função da composição, temperatura e pressão da fase. Escolhe-se uma temperatura, uma pressão e um conjunto inicial de números de mols e varia-se o número de mols n_i^α em cada fase para minimizar G a T e P constantes. (Lembre-se de que minimização de G é um dos métodos aplicados na solução de problemas de equilíbrio múltiplo usando computadores; Seção 11.6.) Então, varia-se uma ou todas as grandezas T, P e números de mols e novamente minimiza-se G. Após terem sido feitos cálculos suficientes, pode-se representar graficamente o diagrama de fase. O Exemplo 12.6 mostra como isso ocorre em um caso simples.

EXEMPLO 12.6 Cálculo de um diagrama de fase líquido-líquido

Para uma solução dos líquidos D e E a 350 K e 1 bar, o coeficiente de atividade na Convenção I de D em diluição infinita é medido como sendo $\gamma_{\mathrm{I,D}}^{\infty} = 5{,}55_3$. Supondo que D e E formem uma solução simples (Problema 10.13) e que W seja independente de T, calcule o diagrama de fase líquido-líquido de D e E a 1 bar.

A partir do Probl. 10.13, $RT = \ln \gamma_{\mathrm{I,D}} = W x_{\mathrm{E}}^2$. Para D em diluição infinita, $x_{\mathrm{E}} = 1$ e $W = R(350 \text{ K}) \ln 5{,}55_3 = R(600 \text{ K})$. Os dois líquidos poderiam ser completamente miscíveis ou parcialmente miscíveis, dependendo da temperatura. Sejam α e β as duas fases presentes. Temos

$$G = G^{\alpha} + G^{\beta} = n_{\mathrm{D}}^{\alpha}\mu_{\mathrm{D}}^{\alpha} + n_{\mathrm{E}}^{\alpha}\mu_{\mathrm{E}}^{\alpha} + n_{\mathrm{D}}^{\beta}\mu_{\mathrm{D}}^{\beta} + n_{\mathrm{E}}^{\beta}\mu_{\mathrm{E}}^{\beta} \tag{12.47}$$

$$\mu_{\mathrm{D}}^{\alpha} = \mu_{\mathrm{D}}^{*} + RT \ln \gamma_{\mathrm{I,D}}^{\alpha} x_{\mathrm{D}}^{\alpha} = \mu_{\mathrm{D}}^{*} + RT \ln x_{\mathrm{D}}^{\alpha} + W(x_{\mathrm{E}}^{\alpha})^2 \tag{12.48}$$

onde foi empregada uma equação do Probl. 10.13 e onde equações semelhantes se mantêm válidas para os outros três potenciais químicos.

Utilizamos o programa Solver do Excel para variar os números de mols em (12.47), de forma a minimizar G. A Fig. 12.31 mostra a planilha eletrônica preenchida. Os tamanhos das fases são irrelevantes e, para simplificar, supôs-se que o sistema contém um mol de D e um mol de E. Portanto, as células F2 e F3 contêm as fórmulas `=1-$D$2` e `=1-$D$3` para n_{D}^{β} e n_{E}^{β}. A célula B7 contém a fórmula para $\mu_{\mathrm{D}}^{\alpha}$ na Eq. (12.48), e D7, F7 e H7 contêm fórmulas semelhantes. A célula B8 contém a fórmula (12.47). As frações molares são calculadas em B6 a E6. Os valores de μ_{D}^{*} e μ_{E}^{*} são irrelevantes para minimizar G (Problema 12.59), e quaisquer valores podem ser colocados nas células H3 e H4. Inicia-se supondo uma temperatura que é escrita em D1; 220 K foi o primeiro valor utilizado. O programa Solver é configurado para minimizar G em B8 pela variação de D2 e D3 (n_{D}^{α} e n_{E}^{α}) sujeito às restrições de que n_{D}^{α} e n_{E}^{α} têm de estar, cada um deles, entre 10^{-10} e 0,999999999 [isso evita o problema de tirar o logaritmo de zero em (12.48)] e que $x_{\mathrm{D}}^{\alpha} \leq x_{\mathrm{D}}^{\beta}$. Entra-se com valores entre 0 e 1 em D2 e D3 como suposições iniciais e executa-se o programa Solver. Sempre considere as suposições iniciais de modo a ter $n_{\mathrm{D}}^{\alpha} < n_{\mathrm{E}}^{\alpha}$. Depois de o Solver determinar as frações molares em equilíbrio, a 220 K, utiliza-se Colar Especial para colar apenas os valores das células A6, B6 e C6 em A11, B11 e C11. A temperatura em D1 é então aumentada, e o Solver é utilizado novamente. Quando o Solver é executado a 300 K ou em qualquer temperatura acima de 300 K, ele dará o resultado que x_{D}^{α} e x_{D}^{β} são essencialmente iguais um ao outro. Quando as duas fases têm a mesma composição, elas de fato são uma única fase, de modo que 300 K é

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	fase		T/K =	300	Rr =	8,3145	W =	4988,7
2	diagrama		nDa =	0,129302	nDb =	0,8707	W/R =	600
3	de mistura		nEa =	0,129302	nEb =	0,8707	muD*=	500
4	simples		na =	0,258604	nb =	1,7414	muE*=	0
5	T	xDa	xDb	xEa	xEb			
6	300	0,5	0,5	0,5	0,5			
7	muDa=	18,223	muEa=	-481,777	muDb=	18,223	muEb=	-481,8
8	G =	-463,6						
9								
10	T	xDa	xDb					
11	220	0,1028	0,89721					
12	240	0,1448	0,85521					
13	260	0,201	0,79896					
14	280	0,2824	0,71757					
15	290	0,344	0,65599					
16	295	0,3889	0,61106					
17	298	0,4295	0,57052					
18	300	0,5	0,5					

Figura 12.31

Planilha eletrônica para o diagrama de fase líquido-líquido de líquidos que formam uma solução simples.

a temperatura crítica de solução e os líquidos são completamente miscíveis acima de 300 K. É mais conveniente representar graficamente o diagrama de fase com T no eixo horizontal e, então, é girado de 90º em comparação com os da Seção 12.7. Selecione as células A11 até C18, inclusive, como os dados para a representação gráfica.

Exercício

(*a*) Monte a planilha eletrônica e verifique a Fig. 12.31. Verifique se, em cada temperatura, a planilha mostra que $\mu_D^\alpha = \mu_D^\beta$ em equilíbrio. (*b*) Mude W para (800 K)R e determine o novo diagrama de fase.

A possibilidade de termos uma temperatura crítica de solução inferior e a relação entre W e T_c são exploradas nos Problemas 12.55 a 12.58.

Alguns programas para calcular diagramas de fase são o FactSage (www.factsage.com), o Thermo-Calc (www.thermocalc.com) e o MTDAT (www.npl.co.uk/mtdata). O periódico *CALPHAD* (significando cálculo de diagramas de fase) relata pesquisas nessa área.

Muitas vezes faz-se um cálculo computadorizado de um diagrama de fase como uma etapa preliminar do trabalho experimental. O diagrama calculado vai sugerir regiões de temperatura e composição que valem a pena uma investigação detalhada. Após alguns dados terem sido coletados, pode-se entrar com os dados no programa produzindo um diagrama calculado aprimorado.

12.12 SISTEMAS DE TRÊS COMPONENTES

Um sistema de três componentes (ou *ternário*) tem $f = 3 - p + 2 = 5 - p$. Para $p = 1$, há 4 graus de liberdade. Para fazer uma representação gráfica bidimensional, temos de manter duas variáveis fixas (em vez de uma, como se faz para sistemas binários). Vamos manter T e P constantes. Para um sistema monofásico, as duas variáveis serão x_A e x_B, as frações molares dos componentes A e B. Para sistemas de fases múltiplas, x_A e x_B serão considerados como as frações molares *globais* de A e B no sistema. Uma vez fixados x_A e x_B, é fixado x_C. Poderíamos utilizar uma representação gráfica retangular com x_A e x_B como as variáveis nos dois eixos (Probl. 12.61). No entanto, Gibbs sugeriu o uso de uma representação gráfica na forma de um triângulo equilátero, e isso tornou-se o padrão para sistemas ternários.

Um sistema de coordenadas triangular está baseado no seguinte teorema. Seja D um ponto arbitrário dentro de um triângulo equilátero. Se forem traçadas perpendiculares de D até os lados do triângulo (Fig. 12.32*a*), o somatório dos comprimentos dessas três linhas é uma constante igual à altura do triângulo h; $\overline{DE} + \overline{DF} + \overline{DG} = h$. Os aficionados pela geometria plana encontrarão sugestões para uma demonstração disso no Probl. 12.62. Consideramos a altura h como 1 e consideramos os comprimentos $\overline{DE}$, $\overline{DF}$ e $\overline{DG}$ iguais às frações molares dos componentes A, B e C, respectivamente. Se for mais conveniente, podemos, ao invés disso, utilizar frações ponderais.

Assim, a distância perpendicular do ponto D até o lado do triângulo oposto ao vértice A é a fração molar x_A do componente A no ponto D. De forma semelhante para componentes B e C. Qualquer composição global do sistema pode ser representada por um ponto no interior ou sobre o triângulo, e obtemos a Fig. 12.32*b*. Nessa figura, foram traçadas linhas igualmente espaçadas paralelas a cada lado. Em uma linha paralela ao lado BC (que é oposto ao vértice A), a fração molar global de A é constante. O ponto marcado representa 50% molar de C, 25% molar de A, 25% molar de B. Ao longo do lado AC, a porcentagem de B presente é zero; os pontos sobre AC correspondem ao sistema binário A + C. No vértice A, temos 100% de A. Nesse ponto, a distância ao lado oposto ao vértice A é um máximo. Observe que, uma vez fixados x_A e x_B, a localização do ponto no triângulo é fixada como a interseção das duas linhas correspondentes aos valores dados de x_A e x_B.

Vamos considerar apenas o equilíbrio líquido-líquido ternário. Considere um sistema acetona-água-dietil éter ("éter"), a 1 atm e 30ºC. Nessas condições, água e acetona são comple-

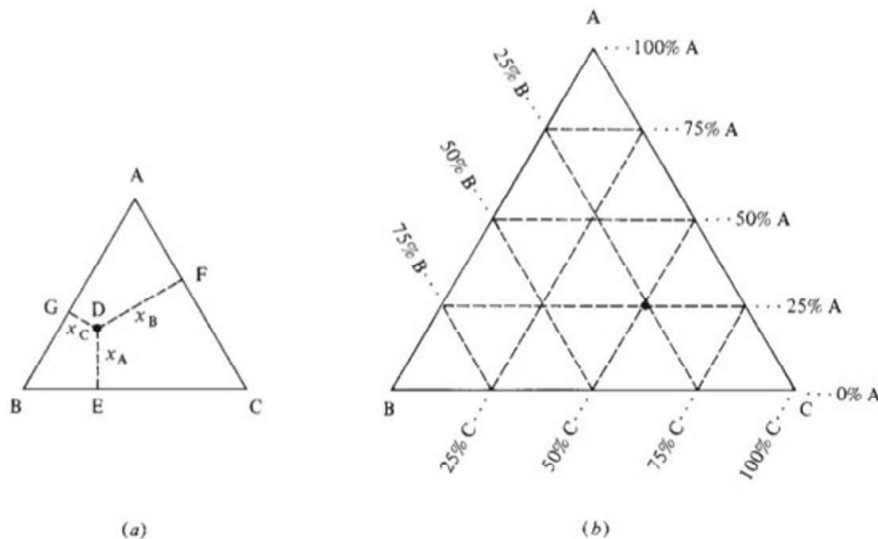



Figura 12.32

(a) $\overline{DE}$, $\overline{DF}$ e $\overline{DG}$ são perpendiculares aos lados do triângulo equilátero e dão as frações molares dos três componentes. (b) Sistema de coordenadas triangular utilizado em diagramas de fase ternários.

tamente miscíveis um no outro, éter e acetona são completamente miscíveis um no outro e água e éter são parcialmente miscíveis. A adição de uma quantidade suficiente de acetona a uma mistura bifásica de água e éter produzirá uma solução monofásica. O diagrama de fase ternário é a Fig. 12.33.

A região acima da curva CFKHD é uma área monofásica. Para um ponto na região abaixo dessa curva, o sistema consiste em duas fases líquidas em equilíbrio. As linhas nessa região são as linhas de amarração, cujos pontos extremos dão as composições das duas fases em equilíbrio. Para um sistema binário, as linhas de amarração em um diagrama de T-x_A ou P-x_A são horizontais, pois as duas fases em equilíbrio têm os mesmos valores de T e P. Em um diagrama de fase triangular ternário x_A-x_B-x_C, claramente não existe qualquer necessidade de as linhas de amarração serem horizontais, e o diagrama de fase fica incompleto, a menos que linhas de amarração sejam traçadas nas regiões bifásicas. Os locais das linhas de amarração são determinados por analise química dos pares de fases em equilíbrio. Na Fig. 12.33, um sistema de composição global G consiste em uma fase α rica em água e pobre em éter de composição F e uma fase β rica em éter e pobre em água de composição H. O coeficiente angular da linha de amarração FGH mostra que a fase α tem uma fração molar de acetona menor que a fase β. O ponto K, o ponto limite atingido pelas linhas de amarração à medida que as duas fases em equilíbrio ficam cada vez mais parecidas, é chamado de *ponto de entrelaçamento* ou de *ponto crítico isotérmico*. A partir das localizações de F e H e das massas específicas das fases em F e H, podemos calcular o coeficiente de partição (12.45) para a acetona entre as duas fases em F e H.

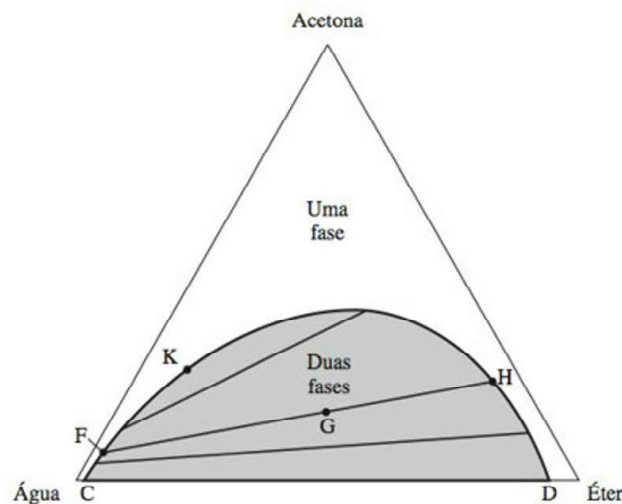



Figura 12.33

Diagrama de fase líquido-líquido para água-acetona-éter a 30°C e 1 atm. As coordenadas são as frações molares.

O que dizer a respeito da regra da alavanca em sistemas ternários? A dedução da Eq. (12.39) é facilmente vista como válida para *qualquer* sistema bifásico; o número de componentes e a natureza das fases (sólida, líquida, gasosa) é irrelevante. Reescrevendo (12.39) de uma forma geral, temos

$$n^{\alpha}(x_{\mathrm{B}} - x_{\mathrm{B}}^{\alpha}) = n^{\beta}(x_{\mathrm{B}}^{\beta} - x_{\mathrm{B}}) \qquad \text{sistema bifásico} \qquad (12.49)$$

onde n^{α} e n^{β} são o número total de mols de todas as espécies nas fases α e β e onde x_{B}, x_{B}^{α} e x_{B}^{β} são a fração molar global de B, a fração molar de B na fase α e a fração molar de B na fase β. Partindo de (12.49) e usando alguma trigonometria, pode-se mostrar (Problema 12.65) que $l^{\alpha}n^{\alpha} = l^{\beta}l^{\beta}$, em que l^{α} e l^{β} são os comprimentos das linhas de amarração até os pontos que dão as composições das fases α e β. Por exemplo, na Fig. 12.33, essa equação fica $\overline{\mathrm{FG}}n_{\mathrm{F}} = \overline{\mathrm{GH}}\, n_{\mathrm{H}}$, onde n_{F} e n_{H} são os números totais de mols nas fases cujas composições são dadas pelo pontos F e H, respectivamente. Assim, a regra da alavanca se aplica em regiões bifásicas de sistemas ternários (bem como de sistemas binários).

12.13 RESUMO

As quatro propriedades coligativas, diminuição da pressão de vapor, abaixamento do ponto de congelamento, elevação do ponto de ebulição e pressão osmótica, resultam todas elas da diminuição do potencial químico do solvente produzida pela adição de um soluto. As propriedades coligativas são empregadas para determinar massas molares e coeficientes de atividade. Em uma solução diluída ideal, o abaixamento do ponto de congelamento é proporcional à molalidade total dos solutos: $\Delta T_f = -k_f \Sigma_{i\neq \mathrm{A}}\, m_i$ se apenas o solvente puro congela. A pressão osmótica tem utilidade especial na determinação de massas molares dos polímeros.

Os diagramas de fase de dois componentes são graficamente representados como T (ou P) em função da fração molar global x_{B} de um componente, onde P (ou T) é mantida constante. Em um diagrama de fase de dois componentes, as áreas ou são regiões monofásicas ou bifásicas, e as linhas horizontais contêm três fases. Uma área bifásica ou é uma lacuna de miscibilidade ou um "*loop*" de transição de fase. Em uma área bifásica, as composições das duas fases em equilíbrio são dadas pelos pontos nas extremidades de uma linha de amarração horizontal que se estende ao longo da região bifásica, e a composição global é dada pela localização do ponto sobre a linha de amarração. Foram discutidos os seguintes tipos de diagramas de fase: diagramas líquido-vapor de P em função de x_{B} para líquidos completamente miscíveis; diagramas líquido-líquido de T em função de x_{B} para líquidos parcialmente miscíveis; diagramas sólido-líquido de T em função de x_{B} com miscibilidade na fase líquida e imiscibilidade, miscibilidade parcial e miscibilidade total na fase sólida, incluindo as complicações apresentadas pela formação de compostos.

Os diagramas de fase de três componentes são graficamente representados em um sistema de coordenadas triangular, com T e P mantidas constantes.

Os tipos importantes de cálculos discutidos no presente capítulo incluem:

- Cálculo do abaixamento do ponto de congelamento e elevação do ponto de ebulição a partir de $\Delta T_f = -k_f m_{\mathrm{B}}$ e $\Delta T_b = k_b m_{\mathrm{B}}$.
- Cálculo de massas molares a partir de dados de abaixamento do ponto de congelamento.
- Cálculo da pressão osmótica a partir da equação de van't Hoff $\Pi = c_{\mathrm{B}}RT$ em soluções diluídas ideais.
- Cálculo de massas molares a partir de dados de pressão osmótica utilizando a equação de van't Hoff ou da equação de McMillan-Mayer.
- Utilização do diagrama de fase (e talvez da regra da alavanca $n^{\alpha}l^{\alpha} = n^{\beta}l^{\beta}$) para calcular os números de mols dos componentes presentes em cada uma das duas fases em equilíbrio, dados os números de mols totais de cada componente presente e a temperatura (ou pressão).
- Cálculo utilizando planilha eletrônica de um diagrama de fase líquido-líquido binário a partir de um modelo considerado para os coeficientes de atividade.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA E FONTES DE DADOS

Ricci; *Dickerson*, cap. 6; *de Heer*, cap. 22; *Denbigh*, seções 8.8-8.13; *Kirkwood e Oppenheim*, seção 11-7; *Haase e Schönert*; A. M. Alper (ed.), *Phase Diagrams*, vol. I-V, Academic Press, 1970-1978.

Dados de abaixamento do ponto de congelamento; elevação do ponto de ebulição e pressão osmótica: *Landolt-Börnstein*, 6.ed., vol. II, parte 2a, p. 844-974.

Diagramas de fase: *Landolt-Börnstein*, 6.ed., vol. II, partes 2a, 2b, 2c, 3; M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, 2.ed., McGraw-Hill, 1958; R. P. Elliot, *Constitution of Binary Alloys*, primeiro suplemento, McGraw-Hill, 1965; E. M. Levin *et al.* (eds.), *Phase Diagrams for Ceramists*, vols. 1-9, American Ceramic Society, 1964-1992; J. M. Sørensen e W. Arlt, *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection*, partes 1-3 [vol. V de D. Behrens e R. Eckermann (eds.), *DECHEMA Chemistry Data Series*], DECHEMA, 1979-1980.

PROBLEMAS

Seção 12.1

12.1 Verdadeiro ou falso? (*a*) A adição de um soluto, a T e P constantes, a um solvente A puro sempre diminui μ_A. (*b*) A adição de um soluto, a T e P constantes, a uma solução contendo o solvente A sempre diminui μ_A.

Seção 12.2

12.2 Verdadeiro ou falso? (*a*) A adição de um soluto não volátil a um solvente puro, a T constante, sempre diminui a pressão de vapor. (*b*) A pressão de vapor de uma solução de A e B, à temperatura T, é sempre menor que a pressão de vapor de A puro a T.

12.3 A pressão de vapor da água a 110°C é 1074,6 torr. Determine a pressão de vapor a 110°C de uma solução de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) em água a 2,00% em massa. Enuncie quaisquer aproximações que fizer.

Seção 12.3

12.4 Verdadeiro ou falso? (*a*) A temperatura do sistema permanece constante à medida que a água pura congela à pressão constante. (*b*) A temperatura do sistema permanece constante à medida que uma solução aquosa de sacarose congela à pressão constante. (*c*) A equação $\Delta T_f = -k_f m_B$ supõe que o soluto B não seja volátil. (*d*) Em uma solução, o μ_A do solvente A tem que ser menor que o μ_A de A puro nos mesmos valores de T e P, desde que a solução não seja superresfriada ou supersaturada. (*e*) O μ_A do solvente A em uma solução superresfriada é maior que o μ_A de A puro nos mesmos valores de T e P. (*f*) Quanto mais alta a massa molecular de um soluto não eletrólito, menor o abaixamento do ponto de congelamento produzido por um grama desse soluto em 1000 g de solvente. (*g*) Se um soluto se dimeriza parcialmente em um solvente, o abaixamento do ponto de congelamento é menor do que seria se o soluto não se dimerizasse. (*h*) Se ΔT_f é –1,45°C, então ΔT_f = –1,45 K.

12.5 Para o cicloexano, C_6H_{12}, o ponto de fusão normal é 6,47°C e o calor de fusão a essa temperatura é de 31,3 J/g. Determine o ponto de congelamento de uma solução de 226 mg de pentano, C_5H_{12}, em 16,45 g de cicloexano. Enuncie quaisquer suposições ou aproximações feitas.

12.6 O ponto de congelamento de uma solução de 2,00 g de maltose em 98,0 g de água é –0,112°C. Estime a massa molecular da maltose. Veja o Probl. 12.7 para um resultado mais exato.

12.7 Seja W a porcentagem em massa da maltose em uma solução aquosa. Os seguintes abaixamentos do ponto de congelamento são observados para soluções de maltose(*aq*):

W	3,00	6,00	9,00	12,00
ΔT_f/°C	−0,169	−0,352	−0,550	−0,765

(*a*) Mostre que a equação $\Delta T_f = -k_f m_B$ dá $M_B = -k_f w_B/(\Delta T_f w_A)$, onde w_B e w_A são as massas de B e A na solução. (*b*) Represente graficamente as massas moleculares calculadas em função de W e extrapole para concentração zero para determinar a verdadeira massa molecular.

12.8 Quando 1,00 g de ureia [$CO(NH_2)_2$] é dissolvido em 200 g de solvente A, o ponto de congelamento de A é diminuído em 0,250°C. Quando 1,50 g do não eletrólito Y é dissolvido em 125 g do mesmo solvente A, o ponto de congelamento é diminuído em 0,200°C. (*a*) Determine a massa molecular de Y. (*b*) O ponto de congelamento de A é 12°C, e sua massa molecular é 200. Determine $\Delta_{fus}H_m$ de A.

12.9 Quando 542 mg do não eletrólito Z são dissolvidos em uma certa massa do solvente A, o ponto de congelamento de A diminui em 1,65 vez o abaixamento observado quando 679 mg de $CO(NH_2)_2$ são dissolvidos na mesma massa de A. Determine a massa molecular de Z.

12.10 Na dedução de $\Delta T_f = -k_f m_B$, substituímos $1/T_f^* T_f$ por $1/(T_f^*)^2$. Considere a série de Taylor (8.8) de $1/(1 - x)$ para demonstrar que

$$\frac{1}{T_f^* T_f} = \frac{1}{(T_f^*)^2}\left[1 - \frac{\Delta T_f}{T_f^*} + \left(\frac{\Delta T_f}{T_f^*}\right)^2 - \cdots\right]$$

onde $\Delta T_f \equiv T_f - T_f^*$. Se $\Delta T_f \ll T_f^*$, os termos depois do 1 na série podem ser ignorados.

12.11 Dado que $\Delta_{vap}H_m$ = 40,66 kJ/mol para a água a 100°C, calcule o k_{eb} da H_2O.

12.12 O ponto de ebulição do $CHCl_3$ é 61,7°C. Para uma solução de 0,402 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) em 26,6 de $CHCl_3$, o ponto de ebulição é elevado em 0,455 K. Determine $\Delta_{vap}H_m$ do $CHCl_3$.

12.13 (*a*) Aplique a Eq. (10.107) no Probl. 10.31 e (12.16) para verificar se, para uma solução de um eletrólito, a Eq. (12.7) com $\Delta_{fus}H_m$ supostamente constante fica assim

$$\Delta T_f \approx -k_f \phi \nu m_i$$

em que m_i é a molalidade nominal do eletrólito. Observe a semelhança com (12.17), exceto pela presença de ϕ para corrigir a não idealidade. Por razões históricas, a grandeza $\phi\nu$ é chamada de *fator i de van't Hoff*: $i \equiv \phi\nu$. (*b*) O abaixamento do ponto de congelamento de uma solução aquosa a 4,00% em massa de K_2SO_4 é –0,950°C. Calcule o coeficiente osmótico ϕ nessa solução a –1°C.

12.14 O fenol (C_6H_5OH) é parcialmente dimerizado no solvente bromofórmio. Quando 2,58 g de fenol são dissolvidos em 100 g de bromofórmio, o ponto de congelamento do bromofórmio é diminuído em 2,37°C. O bromofórmio puro congela a 8,3°C e tem k_f = 14,1°C kg mol^{-1}. Calcule a constante de equilíbrio K_m para a reação de dimerização do fenol no bromofórmio a 6°C, supondo uma solução diluída ideal.

12.15 Suponha que 6,0 g de uma mistura de naftaleno ($C_{10}H_8$) e antraceno ($C_{14}H_{10}$) sejam dissolvidos em 300 g de benzeno. Quando a solução é resfriada, passa a congelar a uma temperatura 0,70°C abaixo do ponto de congelamento (5,5°C) do benzeno puro. Determine a composição da mistura, dado que k_f para o benzeno é 5,1°C kg mol^{-1}.

12.16 (*a*) Para uma solução aquosa de sacarose a 8,000% em massa, calcule o ponto de congelamento usando $\Delta T_f = -k_f m_B$. (*b*) O ponto de congelamento observado dessa solução é 0,485°C abaixo do da água. Considere a Eq. (12.7) com $\Delta_{fus}H_{m,A}$ supostamente constante para calcular a_{H_2O} e γ_{H_2O} nessa solução. (*c*) Utilize (10.107) no Probl. 10.31 com $\nu = 1$ para determinar o coeficiente osmótico ϕ nessa solução.

Seção 12.4

12.17 Verdadeiro ou falso? A pressão osmótica é a pressão exercida pelas moléculas de soluto sobre a membrana semipermeável.

12.18 Em uma solução aquosa 0,300 mol/kg de sacarose, a molaridade da $C_{12}H_{22}O_{11}$ é 0,282 mol/dm³ a 20°C e 1 atm. A massa específica da água é 0,998 g/cm³ a 20°C e 1 atm. (*a*) Estime a pressão osmótica dessa solução usando a equação de van't Hoff. (*b*) A pressão osmótica dessa solução é 7,61 atm. Empregue a Eq. (12.24) para determinar a_{H_2O} e γ_{H_2O} nessa solução. *Observação*: γ_A em (12.24) está à pressão $P + \Pi$, mas a dependência de γ_A com a pressão é fraca, podendo ser ignorada aqui.

12.19 A pressão osmótica de uma solução aquosa de albumina de soro bovino com ρ_B = 0,0200 g/cm³ é 6,1 torr a 0°C. Estime a massa molecular dessa proteína. Explique por que sua resposta é apenas uma estimativa.

12.20 Imagine que a câmara esquerda na Fig. 12.5 contenha água pura e a câmara direita, 1,0 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$ mais 100 g de água a 25°C. Estime a altura do líquido no tubo capilar direito em equilíbrio. Suponha que o volume do líquido no tubo capilar seja insignificante em comparação com o da câmara direita.

12.21 Para uma certa amostra de um poli(aminoácido) sintético em água a 30°C (massa específica de 0,996 g/cm³), as determinações da pressão osmótica deram os seguintes valores para a diferença de altura Δh entre os líquidos no tubos capilares na Fig. 12.5:

Δh/cm	2,18	3,58	6,13	9,22
ρ_B/(g/dm³)	3,71	5,56	8,34	11,12

Converta as leituras de altura em pressões e determine a massa molecular média numérica do polímero.

12.22 Por vezes a representação gráfica de Π/ρ_B em função de ρ_B para uma solução de polímeros mostra não linearidade significativa devido a uma contribuição não insignificante do termo A_3 em (12.28). Nesse caso, as teorias de soluções de polímeros e dados experimentais indicam que A_3 normalmente pode ser aproximado por $A_3 \approx \frac{1}{4}M_B A_2^2$. Com essa aproximação, mostre que (12.28) com os termos após A_3 ignorados dá $(\Pi/\rho_B)^{1/2} = (RT/M_B)^{1/2} + \frac{1}{2}A_2(RTM_B)^{1/2}\rho_B$. Portanto, uma representação gráfica de $(\Pi/\rho_B)^{1/2}$ em função de ρ_B é linear com a interseção $(RT/M_B)^{1/2}$ em $\rho_B = 0$. Quando a curva de Π/ρ_B em função de ρ_B é não linear, pode ser obtida uma massa molecular mais exata a partir de uma curva de $(\Pi/\rho_B)^{1/2}$ em função de ρ_B.

12.23 (*a*) A pressão osmótica do sangue humano é 7 atm a 37°C. Suponha que o NaCl forma soluções diluídas ideais em água e aplique (12.31) para estimar a molaridade de uma solução salina (NaCl) que é isotônica ao sangue a 37°C. Compare com o valor de 0,15 mol/dm³ realmente utilizado para injeções intravenosas. (*b*) As molalidades dos solutos principais (em mol/kg) na água do mar são NaCl, 0,460; $MgCl_2$, 0,034; $MgSO_4$, 0,019; $CaSO_4$, 0,009. Suponha que a água do mar seja uma solução diluída ideal, ignore o emparelhamento de íons e estime a pressão osmótica da água do mar a 20°C.

12.24 O ar seco ao nível do mar tem a seguinte composição em fração molar: 78% de N_2, 21% de O_2, 1% de Ar. Calcule a massa molecular média numérica do ar.

12.25 Use (12.24) e (10.107) no Probl. 10.31 para mostrar que, para uma solução de eletrólitos, a pressão osmótica é dada por

$$\Pi = \phi RT\nu n_i/n_A V^*_{m,A}$$

onde ϕ é para a solução a $P + \Pi$. A comparação com a Eq. (12.26) explica o nome (prático) de coeficiente osmótico para ϕ.

12.26 (*a*) A solução 1 contém o solvente A com fração molar $x_{A,1}$ mais o soluto B. A solução 2 contém A com fração molar $x_{A,2}$ (onde $x_{A,2} < x_{A,1}$) mais B. Uma membrana permeável apenas à espécie A separa as duas soluções. Supõe-se que ambas sejam soluções diluídas ideais. Mostre que, para atingir o equilíbrio, uma pressão osmótica

$$\Pi = RT(x_{B,2} - x_{B,1})/V^*_{m,A} \qquad \text{soluções dil. ideais}$$

tem de ser aplicada à solução 2. Verifique se essa equação se reduz para (12.25), quando a solução 1 é solvente puro. (*b*) Suponha que uma solução aquosa 0,100 mol/kg de sacarose esteja separada de uma solução aquosa 0,0200 mol/kg de sacarose por uma membrana permeável apenas à água. Determine o valor de Π necessário para que se atinja o equilíbrio a 25°C.

12.27 Aplique (4.11) com $dT = 0$, $dw = -P^\alpha\, dV^\alpha - P^\beta\, dV^\beta$ e $dA = dA^\alpha + dA^\beta$ e substitua (4.77) a T constante para dA^α e para dA^β para mostrar que a condição de equilíbrio de fases $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ se mantém válida mesmo quando $P^\alpha \neq P^\beta$.

Seção 12.5

12.28 Qual é o número máximo de fases que podem coexistir em um sistema binário?

Seção 12.6

12.29 Para o diagrama de fase líquido-vapor da Fig. 12.12, suponha que saibamos que o sistema se encontra à temperatura T_1 e à

pressão do diagrama, e que as fases líquido e vapor estejam presentes. (*a*) Podemos determinar as frações molares na fase líquida e na fase vapor? Se sua resposta for sim, determine essas grandezas. (*b*) Podemos determinar a fração molar global? Se sua resposta for sim, determine-a.

12.30 A partir dos dados na Tabela 10.1, represente graficamente o diagrama de fase líquido-vapor da acetona-clorofórmio com P em função de x_B.

12.31 Para o sistema da Fig. 12.12, suponha que uma solução líquida com fração molar de B igual a 0,30 seja destilada na pressão do diagrama utilizando uma coluna com uma eficiência de dois pratos teóricos. Dê a composição da primeira gota do destilado.

12.32 Para o sistema binário cujo diagrama de fase a uma certa T fixa é a Fig. 12.10, (*a*) determine a composição do vapor em equilíbrio com o líquido cuja composição é $x_B = 0{,}720$; (*b*) determine as frações molares em cada fase se a pressão do sistema é P_D e a fração molar global de B é $x_{B,2}$. Suponha as escalas na Fig. 12.10 como lineares.

12.33 Se o sistema da Fig. 12.12 está a uma temperatura T_1 e contém 2,00 mol de B e consiste inteiramente em vapor, dê uma desigualdade que o número de mols de C presentes tenha que satisfazer.

12.34 Se o sistema da Fig. 12.12 está a uma temperatura T_1 e contém 4,00 mol de B e 3,00 mol de C, determine o número de mols de B e C presentes em cada fase.

12.35 Benzeno (ben) e tolueno (tol) formam soluções próximas do ideal. As pressões de vapor a 20°C são $P^*_{ben} = 74{,}7$ torr e $P^*_{tol} = 22{,}3$ torr. Represente graficamente o diagrama de fase líquido-vapor de P em função de x_{ben} para soluções de benzeno-tolueno a 20°C.

12.36 Para o sistema da Fig. 12.12, suponha que uma solução líquida com fração molar de B igual a 0,30 seja aquecida em um sistema fechado mantido à pressão constante do diagrama. (*a*) Dê a composição do primeiro vapor formado. (*b*) Dê a composição da última gota de líquido vaporizado. (*c*) Dê a composição de cada fase presente quando metade dos mols de líquido tiver sido vaporizada.

Seção 12.7

12.37 O Professor Blitzstein pediu aos alunos que estimassem quantos graus de liberdade existem em uma região bifásica da Fig. 12.16. Regina respondeu: "Com duas fases, dois componentes e sem reações ou restrições estequiométricas, f seria $2 - 2 + 2 = 2$, mas a Fig. 12.16 é apenas um corte transversal do diagrama tridimensional completo, e P tem restrição de ser constante nesse corte transversal; então, f é 1." Horacio respondeu: "Essa coisa de regra de fases faz minha cabeça girar. Tudo que sei é que podemos subir e descer na região bifásica da Fig. 12.16 e isso faz T variar, e podemos ir para a esquerda ou para a direita e isso varia x_B. Como as duas variáveis intensivas T e x_B podem variar nessa região, f deve ser 2." Quem está certo? Qual foi o erro que o outro aluno cometeu?

12.38 Considere a Fig. 12.17*b* para determinar as massas da água e nicotina presentes em cada fase, se 10 g de nicotina e 10 g de água são misturados a 80°C e 1 atm.

12.39 Para uma mistura líquida de massas iguais de água e nicotina a 80°C, a massa da fase rica em água é de 20 g. Considere a Fig. 12.17*b* para determinar a massa da água e a massa da nicotina na fase pobre em água.

12.40 Água e fenol são parcialmente miscíveis a 50°C. Quando esses dois líquidos são misturados a 50°C e 1 atm, no equilíbrio uma das fases é 89% em massa de água e a outra é $37\frac{1}{2}$% em massa de água. Se 6,00 g de fenol e 4,00 g de água são misturados a 50°C e 1 atm, determine a massa da água e a massa do fenol em cada fase em equilíbrio utilizando (*a*) a regra da alavanca; (*b*) conservação da matéria (sem usar a regra da alavanca).

12.41 Para o DDT ($C_{14}H_9Cl_5$) a 25°C, o log $K_{ow} = 6{,}91$. Se 100 mg de DDT, 80 g de água e 10 g de 1-octanol estão em equilíbrio a 25°C, determine a massa de cada substância presente em cada fase. Use os dados na Seção 12.7. A massa específica do 1-octanol a 25°C é 0,83 g/cm³. Para determinar a massa específica de cada fase, suponha $\Delta_{mis}V = 0$.

12.42 Para o naftaleno a 25°C, o log $K_{ow} = 3{,}30$. Determine ΔG°_c para a transferência de naftaleno da fase rica em água para a fase rica em octanol.

Seção 12.8

12.43 Sem fazer referência ao texto, esquematize um diagrama de fase sólido-líquido de T em função de x_B, a P constante, se B e C formam líquidos completamente miscíveis e sólidos completamente imiscíveis. Para cada área e para a linha horizontal, informe que fase ou fases estão presentes e quais substâncias estão em cada fase, e informe o número de graus de liberdade.

12.44 São dados os seguintes pontos de fusão e calores de fusão: benzeno, 5,5°C, 30,4 cal/g; cicloexano (C_6H_{12}), 6,6°C, 7,47 cal/g. Represente graficamente o diagrama de fase sólido-líquido de T em função de x_B para esses dois compostos e determine a temperatura eutética e a composição eutética. Suponha que as soluções líquidas sejam ideais e que nenhuma solução sólida seja formada; ignore a dependência que $\Delta_{fus}H$ tem com a temperatura. Compare seus valores com os valores eutéticos experimentais de $-42\frac{1}{2}$°C e $73\frac{1}{2}$% molares em cicloexano.

12.45 Quando misturas fundidas de Zn + Mn são resfriadas, pontos de ruptura e paradas são observadas nas seguintes temperaturas em °C, onde W_{Zn} é a porcentagem em massa de zinco:

W_{Zn}	0	10	20	30	40
Ruptura	· · ·	623°	566°	530°	443°
Parada	651°	344°	343°	347°	344°
W_{Zn}	50	60	70	80	84,3
Ruptura	356°	437°	517°	577°	· · ·
Parada	346°	346°	347°	343°	595°
W_{Zn}	90	95	97	97,5	100
Ruptura	557°	456°	· · ·	379°	· · ·
Parada	368°	367°	368°	368°	419°

Por causa de erros experimentais, a temperatura da parada eutética varia ligeiramente de experiência para experiência. Represente graficamente o diagrama de fase de T em função da porcentagem em massa de Zn e identifique todas as regiões.

12.46 (*a*) Considere os seguintes fatos para esquematizar o diagrama de fase sólido-líquido de T em função da porcentagem em massa de NaCl para H_2O—NaCl até 100°C; identifique todas as regiões presentes. Os componentes formam $NaCl \cdot 2H_2O$, que se funde incongruentemente à temperatura peritética de 0,1°C. O ponto de fusão do gelo é (surpresa!) 0,0°C. A temperatura eutética para líquido +

$H_2O(s)$ + NaCl·$2H_2O(s)$ é –21°C, e o ponto eutético ocorre a 23% em massa de NaCl. O ponto de congelamento de uma solução aquosa de NaCl com 13% em massa é –9°C. A solubilidade do NaCl em água é 26 g de NaCl por 74 g de H_2O a 0,1°C e aumenta para 28 g de NaCl por 72 g de H_2O a 100°C. (*b*) Se uma solução aquosa de NaCl é evaporada até a secura a 20°C, que sólido(s) é(são) obtido(s)? (*c*) Descreva o que acontece quando um sistema a 20°C com composição global de 80% em massa de NaCl é resfriado lentamente até –10°C. Existe algum gelo a –10°C?

12.47 Esquematize diversas curvas de resfriamento para o sistema Cu—Ag da Fig. 12.22 mostrando os diferentes tipos de comportamento observados.

12.48 Esquematize diversas curvas de resfriamento para o sistema da Fig. 12.26*c* mostrando os diferentes tipos de comportamento observados.

12.49 O Bi e o Te formam o composto sólido Bi_2Te_3, que funde congruentemente a cerca de 600°C. Bi e Te fundem a cerca de 300°C e 450°C, respectivamente. O Bi_2Te_3 sólido é parcialmente miscível em todas as temperaturas com o Bi sólido e com o Te sólido. Esquematize a aparência do diagrama de fase sólido-líquido do Bi–Te com T em função de x_B.

12.50 O diagrama de fase sólido-líquido de T em função de x_B para Fe–Au pode ser visto como a interseção de uma lacuna de miscibilidade na fase sólida com um "*loop*" de transição de fase sólido-líquido com um mínimo em x_{Au} = 0,8. A lacuna de miscibilidade corta o "*loop*" de transição de fase em x_{Au} = 0,1 e a x_{Au} = 0,3. O Fe tem um ponto de fusão superior ao Au. Esquematize o diagrama de fase e identifique todas as regiões.

12.51 O diagrama de fase sólido-líquido de água-ácido nítrico mostra a formação dos compostos de fusão congruente (pontos de fusão entre parênteses) $HNO_3 \cdot 3H_2O$ (–18°C) e $HNO_3 \cdot H_2O$ (–38°C). O ponto de fusão do HNO_3 é –41°C. Varrendo o diagrama de fase da H_2O até o HNO_3, vemos que as temperaturas eutéticas são –43°C, –42°C e –66°C. Todos os sólidos são completamente imiscíveis. Trace o diagrama de fase sólido-líquido.

Seção 12.10

12.52 (*a*) O calor de fusão do naftaleno é 147 J/g, e seu ponto de fusão é 80°C. Estime a solubilidade em fração molar do naftaleno em benzeno a 25°C e compare com o valor experimental 0,296. Use uma versão da Eq. (12.46). (*b*) Estime a solubilidade em fração molar do naftaleno em tolueno a 25°C e compare com o valor experimental $x(C_{10}H_8)$ = 0,286. (*c*) Para o antraceno ($C_{14}H_{10}$), o $\Delta_{fus}H$ = 162 J/g e o ponto de fusão é 216°C. Estime a solubilidade do antraceno em benzeno a 60°C.

12.53 Considere a Fig. 12.29 para determinar quantos mols de naftaleno se dissolverão em 1,00 kg de benzeno a $52\frac{1}{2}$°C.

12.54 A temperatura eutética para água mais Li_2SO_4 é –23°C. A solubilidade do Li_2SO_4 em água diminui à medida que T aumenta de –23°C até 160°C, e aumenta acima de 160°C. Esquematize a parte do diagrama de fase sólido-líquido abaixo de 200°C.

Seção 12.11

12.55 Mude W para –(600 K)R na planilha eletrônica da Fig. 12.31 e determine o diagrama de fase líquido-líquido. O resultado faz sentido em termos do significado físico de W? Explique.

12.56 Imagine que W na planilha eletrônica da Fig. 12.31 varia com a temperatura de acordo com $W = R(600\text{ K} - 0{,}36T)$. Determine o diagrama de fase líquido-líquido.

12.57 (*a*) Imagine que W na planilha eletrônica da Fig. 12.31 varia com a temperatura de acordo com $W = R(3T - 200\text{ K})$. Determine o diagrama de fase líquido-líquido. (*b*) Repita para $W = R(3T - 265\text{ K})$.

12.58 (*a*) Examine os resultados do Exemplo 12.6 e dos Problemas 12.55, 12.56 e 12.57, e formule uma hipótese que relacione a temperatura crítica de solução e o valor de W/R na temperatura crítica de solução de uma solução simples. (*b*) Mude W na Fig. 12.31 para $W = R[3{,}5T - 200\text{ K} - (0{,}0020\text{ K})(T/\text{K})^2]$ e determine o diagrama de fase na faixa de 200 a 600 K. Seus resultados satisfazem à hipótese que você formulou na parte (*a*)?

12.59 Mostre que, na expressão final para G do sistema na planilha eletrônica da Fig. 12.31, as propriedades μ_D^* e μ_E^* ocorrem em termos que permanecem constantes à medida que n_D^α e n_E^α variam. Portanto, os valores de μ_D^* e μ_E^* não podem afetar a minimização de G.

Seção 12.12

12.60 Seja $K_{ew,ac}$ o coeficiente de partição para a acetona entre as fases rica em éter e rica em água a 30°C. Considere a Fig. 12.33 para responder as seguintes perguntas. (*a*) $K_{ew,ac}$ aumenta, diminui ou permanece constante à medida que a concentração de acetona nas duas fases aumenta? (*b*) Os valores de $K_{ew,ac}$ são menores, iguais ou maiores que 1?

12.61 Para o sistema ternário da Fig. 12.33, utilize coordenadas retangulares com x(éter) no eixo dos y e $x(H_2O)$ no eixo dos x e esquematize a aparência geral do diagrama de fase nessas coordenadas. Os engenheiros químicos muitas vezes utilizam coordenadas retangulares em vez de triangulares para sistemas ternários.

12.62 Prove que $\overline{DE} + \overline{DF} + \overline{DG} = h$ na Fig. 12.32*a*. (*Sugestão*: Trace as linhas DA, DB e DC e lembre-se que a área de um triângulo é igual à metade do produto da base pela altura.)

12.63 (*a*) A partir da Fig. 12.33, empregue uma régua para estimar as frações molares das fases presentes no ponto G. (*b*) Suponha que o sistema ternário no ponto G tenha um total de 40 mols presentes. Determine o número de mols de cada componente em cada fase.

12.64 Para o sistema água (1) mais acetato de etila (2) mais acetona (3) a 30°C e 1 atm, as composições em fração molar dos pares de fases líquidas α e β em equilíbrio são:

x_2^α	x_3^α	x_2^β	x_3^β
0,016	0,000	0,849	0,000
0,018	0,011	0,766	0,061
0,020	0,034	0,618	0,157
0,026	0,068	0,496	0,241
0,044	0,117	0,320	0,292
0,103	0,206	0,103	0,206

em que o último conjunto de dados dá o ponto crítico isotérmico. (*a*) Represente graficamente o diagrama de fase ternário, inclusive as linhas de amarração; use papel de coordenadas triangulares (obtenha este papel com o auxílio de um computador e um programa apropriado). (*b*) Suponha que 0,10 mol de acetona, 0,20 mol de acetato de etila e 0,20 mol de água sejam misturados a 30°C e

1 atm. Determine a massa de cada componente presente em cada fase em equilíbrio.

12.65 Na Fig. 12.33, trace linhas verticais partindo de F, G e H, e linhas horizontais partindo de F e G; então, aplique (12.49) para mostrar que $\overline{FG}n_F = \overline{GH}n_H$.

Generalidades

12.66 (*a*) O bécher A contém 20 cm³ de H_2O pura; o bécher B contém 20 cm³ de uma solução de NaCl a 5% em massa. Cada bécher tem volume de 400 cm³ e está em um recipiente selado termicamente condutor. Descreva o estado de equilíbrio desse sistema. (*b*) O bécher A contém 0,0100 mol de sacarose dissolvido em 100 g de água. O bécher B contém 0,0300 mol de sacarose em 100 g de água. Dê o conteúdo de cada bécher em equilíbrio se cada um dos bécheres tem volume de 400 cm³ e os dois estão em um recipiente selado termicamente condutor.

12.67 A miscibilidade parcial no estado líquido binário corresponde a desvios positivos muito grandes da idealidade; então, o "*loop*" de transição de fase líquido-vapor tem um máximo no diagrama de P em função de x_A e um mínimo no diagrama de T em função de x_A. Portanto, o diagrama de fase líquido-vapor de T em função de x_A, quando os líquidos são parcialmente miscíveis, mostra a interseção de uma lacuna de miscibilidade com um "*loop*" de transição de fase que tem um mínimo. Esse diagrama de fase líquido-vapor se assemelha à Fig. 12.22, que também mostra a interseção de uma lacuna de miscibilidade com um "*loop*" de transição de fase que contém um mínimo. Esquematize a aparência de um diagrama líquido-vapor binário de T em função de x_A para miscibilidade parcial na fase líquida; identifique todas as regiões e retas trifásicas.

12.68 Os sistemas A e B estão cada qual à mesma temperatura T_1. Os dois sistemas são misturados em um recipiente encerrado por paredes adiabáticas. É possível que a temperatura final seja menor que T_1? Se for, dê um ou mais exemplos.

12.69 Dê o número de graus de liberdade (a) na região líquida da Fig. 12.12; (b) na região bifásica da Fig. 12.16; (c) ao longo da linha horizontal na Fig. 12.22. Em cada um dos casos, indique quais variáveis intensivas constituem os graus de liberdade.

12.70 O diagrama de fase líquido-vapor de T em função de x_B do etanol e acetato de etila a $P = 1{,}00$ atm mostra um azeótropo que ferve a 71,8°C. Determine os coeficientes de atividade na Convenção I do etanol e do acetato de etila nessa mistura líquida azeotrópica, dado que as pressões de vapor dos componentes puros a 71,8°C são 581 torr para o etanol e 631 torr para o acetato de etila.

12.71 Para o sistema líquido-líquido da água (w) e benzeno (ben) a 25°C e 1 atm, as frações molares do benzeno nas duas fases líquidas α e β em equilíbrio uma com a outra são $x_{ben}^{\alpha} = 0{,}000405$ e $x_{ben}^{\beta} = 0{,}99700$. (*a*) Fazendo aproximações razoáveis, estime os coeficientes de atividade na Convenção I da água e do benzeno em cada fase líquida em equilíbrio a 25°C e 1 atm. (*Sugestão*: Certos coeficientes de atividade podem ser aproximados como 1.) (*b*) Determine a pressão de vapor de uma solução saturada de água em benzeno a 25°C, dado que as pressões de vapor dos componentes puros a 25°C são $P_w^* = 23{,}8$ torr e $P_{ben}^* = 95{,}2$ torr. (*c*) Determine a pressão de vapor de uma solução saturada de benzeno em água a 25°C.

12.72 Quando a água é agitada com o benzeno, obtém-se duas fases líquidas em equilíbrio: uma solução saturada de uma pequena quantidade de benzeno em água e uma solução saturada de uma pequena quantidade de água em benzeno. Mostre que a pressão de vapor parcial do benzeno em equilíbrio com uma solução saturada de benzeno em água é igual à pressão de vapor parcial do benzeno em equilíbrio com uma solução saturada de água em benzeno à mesma temperatura, desde que os vapores sejam considerados ideais. (*Sugestão*: Pense em termos de potenciais químicos.)

12.73 Uma certa solução aquosa de um não eletrólito sólido de baixa massa molecular congela a –0,64°C. Para essa solução, estime (*a*) o ponto de ebulição normal; (*b*) a pressão de vapor a 25°C; (*c*) a pressão osmótica a 20°C. A pressão de vapor da água pura é de 23,76 torr a 25°C.

12.74 Para um diagrama de fase de T em função de x_B a P constante para o sistema binário B + C, considere dois pontos diferentes R e S em uma linha de amarração em uma região bifásica ($\alpha + \beta$). Mencione se cada uma das seguintes grandezas tem os mesmos valores ou valores diferentes nos dois estados correspondentes aos pontos R e S: (*a*) T; (*b*) P; (*c*) x_B^{α}; (*d*) x_B^{β}; (*e*) x_B global; (*f*) n^{α}/n^{β}.

12.75 Verdadeiro ou falso? (*a*) A adição de uma minúscula quantidade de uma impureza solúvel a um líquido puro sempre baixa o ponto de congelamento. (*b*) A adição de uma minúscula quantidade de uma impureza solúvel a um líquido puro tem que baixar o ponto de congelamento, se apenas o solvente puro congela. (*c*) Uma solução líquida de duas substâncias sempre congelará inteiramente a uma única temperatura. (*d*) Uma solução líquida de duas substâncias nunca congelará inteiramente a uma única temperatura. (*e*) A pressão parcial P_B do vapor B (supostamente ideal) em equilíbrio com uma solução não ideal de B mais C sempre deve aumentar quando a fração molar de B na solução é aumentada à temperatura constante. (*f*) Para um sistema bifásico binário, quanto mais próximo o ponto em uma linha de amarração estiver de uma fase, mais da fase estará presente. (*g*) Para um sistema binário (B + C) bifásico ($\alpha + \beta$), $n_B^{\alpha}l^{\alpha} = n_B^{\beta}l^{\beta}$, onde l^{α} e l^{β} são as distâncias de um ponto em uma linha de amarração até as extremidades da linha de amarração. (*h*) Para um diagrama de fase a T constante (ou P constante) do sistema binário B + C, dois pontos diferentes P e Q na mesma linha de amarração em uma região bifásica contendo as fases α e β correspondem aos estados com o mesmo valor de x_B^{β}, mas diferentes valores de x_B global. (*i*) Um sistema em equilíbrio com substâncias i e k presentes na fase β deve ter $\mu_i^{\beta} = \mu_k^{\beta}$. (*j*) Se um sistema bifásico em equilíbrio contém uma fase líquida e uma fase vapor que não estão separadas por coisa alguma, e se são ignorados os efeitos do campo gravitacional da Terra, então a pressão do vapor se iguala à pressão do interior do líquido. (*k*) Em um sistema líquido-vapor de dois componentes bifásico, $x_{B,global} = x_B^l + x_B^v$.

PROBLEMAS DE REVISÃO

R12.1 Empregue a equação de Davies para estimar $\gamma_{\pm}$ do $CaCl_2$ em uma solução aquosa a 25°C preparada pela dissolução de 0,020 mol de $CaCl_2$ e 0,030 mol de KBr em 500 g de água.

R12.2 Para cada uma das reações a seguir, indique se a constante de equilíbrio depende ou não da pressão: (*a*) $H_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2HF(g)$; (*b*) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$; (*c*) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons$

$CaO(s) + CO_2(g)$; (*d*) $HCN(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CN^-(aq)$; (*e*) $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$.

R12.3 Para cada uma das reações no Probl. R12.2, indique se o número de mols em equilíbrio de cada espécie varia quando ocorre uma variação isotérmica da pressão.

R12.4 (*a*) Escreva a expressão do potencial químico μ_i de um componente de uma mistura de gases ideais que está a uma temperatura e pressão T e P e tem fração molar de i igual a x_i. (*b*) Escreva a expressão do potencial químico μ_i de um componente de uma mistura de gases não ideais que está a uma temperatura e pressão T e P e tem fração molar de i igual a x_i. (*c*) Escreva a expressão do potencial químico μ_i de um componente de uma solução ideal que está a uma temperatura e pressão T e P e tem fração molar de i igual a x_i. (*d*) Escreva expressões dos potenciais químicos do solvente e de um soluto em uma solução diluída ideal. (*e*) Escreva a expressão do potencial químico μ_i de um componente de uma solução não ideal que está a uma temperatura T e pressão P e tem fração molar de i igual a x_i.

R12.5 Os líquidos R e S são parcialmente miscíveis em uma certa faixa de temperatura, e o diagrama de fase líquido-líquido se assemelha à Fig. 12.16. Para $t \geq 0$°C, a curva que separa a região bifásica da região monofásica no diagrama de fase é dada pela equação

$$t/°\text{C} = 63 - 720(x_R - 0{,}40)^2$$

(*a*) Pela simples observação dessa equação, indique qual o valor máximo de t nessa curva; então, use o cálculo para verificar sua resposta. Como se chama essa temperatura máxima? (*b*) Para $t = 25$°C, determine os valores de x_R na curva. (*c*) Se 2,30 mol de R e 2,78 mol de S são misturados a 25°C, determine o número de mols de R e S em cada fase presente. (*d*) Quantos mols de S devem ser adicionados ao sistema da parte (*c*) para produzir um sistema monofásico?

R12.6 O ácido fraco $HF(aq)$ tem $K_a^\circ = 6{,}8 \times 10^{-4}$ a 25°C. (*a*) Determine a molalidade do íon hidrogênio em 0,15 mol/kg de $HF(aq)$ a 25°C. Aplique a equação de Davies. (*b*) Determine a molalidade do íon hidrogênio em uma solução aquosa com molalidade do HF de 0,15 mol/kg e molalidade do KCl de 0,20 mol/kg.

R12.7 Escreva a relação entre $\gamma_\pm$, γ_+ e γ_- para o $CaCl_2(aq)$.

R12.8 A 35,2°C a pressão de vapor do clorofórmio é 293 torr e a pressão de vapor da acetona é 344 torr. Uma solução de clorofórmio-acetona com fração molar do clorofórmio de 0,291 tem uma pressão de vapor de 286 torr e uma fração molar do clorofórmio na fase vapor de 0,194. Determine o coeficiente de atividade na Convenção I do clorofórmio e da acetona nessa solução.

R12.9 Escreva a expressão que relaciona a atividade e o coeficiente de atividade de um soluto se (*a*) é utilizada a escala de molalidade; (*b*) é utilizada a escala de concentração molar; (c) é utilizada a Convenção II.

R12.10 Para as substâncias B e C, cujos líquidos são completamente miscíveis e cujos sólidos são completamente imiscíveis, esquematize o diagrama de fase sólido-líquido a P constante. Indique que fase (ou fases) está(estão) presente(s) em cada região e na linha horizontal. Indique quantos graus de liberdade estão presentes em cada região.

R12.11 O ponto de congelamento do $HOCH_2CH_2OH$ é 260,6 K e sua entalpia de fusão é 9,96 kJ/mol. Uma solução de 4,25 g de um composto Y não eletrólito em 86,4 g de $HOCH_2CH_2OH$ congela a 258,8 K. Estime a massa molecular de Y.

R12.12 Os líquidos B e C são parcialmente miscíveis a 25°C. Quando se inicia com 1,00 mol de C a 25°C e se adiciona isotermicamente B um pouco de cada vez, um sistema bifásico surge primeiro quando um pouco mais que 0,125 mol de B tiver sido adicionado; continuando adicionando B, observa-se que o sistema bifásico se torna um sistema monofásico, quando um total de 3,00 mol de B tiverem sido adicionados. Para um sistema que consiste em 2,50 mol de B e 2,00 mol de C, a 25°C, determine o número de mols de B e de C presentes em cada fase.

R12.13 Para cada um dos casos seguintes, indique se o estado-padrão é realizável experimentalmente ou é um estado hipotético: (*a*) um componente de uma mistura de gases não ideais; (*b*) o solvente em uma solução não ideal quando é empregada a escala de molalidade; (*c*) um soluto em uma solução não ideal onde é utilizada a escala de molalidade.

R12.14 Para o $AgCl(s)$ a 25°C, o $\Delta_f H^\circ = -127{,}07$ kJ/mol e o $\Delta_f G^\circ = -109{,}79$ kJ/mol. Com a ajuda dos dados do Apêndice, determine K_{ps} para o AgCl em água a 25°C e a 50°C. Enuncie quaisquer aproximações que tiver feito.

CAPÍTULO 13

Sistemas Eletroquímicos

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

Este capítulo estuda a termodinâmica de sistemas eletroquímicos, que são os sistemas em que existe uma diferença de potencial elétrico entre duas ou mais fases. (Um exemplo familiar é a bateria.) O potencial elétrico é definido na Seção 13.1, que revê a eletrostática. Forças elétricas, campos, potenciais e energia potencial são importantes não apenas na termodinâmica dos sistemas eletroquímicos, mas em toda a química. As propriedades de um átomo ou molécula são o resultado de interações elétricas entre os elétrons e os núcleos. Para escrever a equação fundamental no caso de moléculas (a equação de Schrödinger), precisamos saber a equação para a energia potencial da interação entre duas cargas.

As forças entre as moléculas também são de natureza elétrica. Duas propriedades moleculares que determinam principalmente as forças intermoleculares são o momento de dipolo molecular e a polarizabilidade. Essas propriedades estão discutidas na Seção 13.14.

A parte principal do Capítulo 13 (Seções 13.3 a 13.11) aborda as células galvânicas. Além de seu emprego prático para fornecer energia elétrica, as células galvânicas nos possibilitam determinar $\Delta H°$, $\Delta G°$, $\Delta S°$ e $K°$ para as reações e determinar coeficientes de atividade de eletrólitos. (A velocidade de transporte da carga elétrica através de uma solução de um eletrólito é discutida nas Seções 15.5 e 15.6.)

13.1 ELETROSTÁTICA

Antes de desenvolver a termodinâmica dos sistemas eletroquímicos, revisamos a *eletrostática*, que é a física das cargas elétricas em repouso. No presente capítulo, todas as equações são escritas em uma forma válida para unidades do SI.

Lei de Coulomb

A unidade do SI de carga elétrica Q é o **coulomb** (C), definido na Seção 15.5. Existem dois tipos de carga, positiva e negativa. Cargas semelhantes se repelem uma a outra, e cargas diferentes se atraem. O módulo F da força que uma carga elétrica pontual Q_1 exerce sobre uma segunda carga elétrica Q_2 é dada pela lei de Coulomb na forma de $F = K|Q_1Q_2|/r^2$, na qual r é a distância entre as cargas e K é uma constante de proporcionalidade. Os sinais de valor absoluto estão presentes porque o módulo de um vetor não pode ser negativo. A direção de **F** é ao longo da linha que liga as cargas. No SI, a constante de proporcionalidade K é escrita como $1/4\pi\varepsilon_0$:

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{|Q_1Q_2|}{r^2} \qquad \textbf{(13.1)*}$$

O valor da constante ε_0 (chamada de **constante elétrica** ou **permissividade do vácuo**) é obtido experimentalmente como sendo

$$\begin{gathered} \varepsilon_0 = 8{,}854 \times 10^{-12}\ \text{C}^2\ \text{N}^{-1}\ \text{m}^{-2} = 8{,}854 \times 10^{-12}\ \text{C}^2\ \text{kg}^{-1}\ \text{m}^{-3}\ \text{s}^2 \\ 1/4\pi\varepsilon_0 = 8{,}988 \times 10^9\ \text{N m}^2\ \text{C}^{-2} \end{gathered} \qquad (13.2)$$

O Campo Elétrico

Para tratar com ação a distância, apresentamos o conceito de campo elétrico. Diz-se que uma carga elétrica Q_1 produz um **campo elétrico** no espaço em torno de si mesma, e esse campo exerce uma força sobre qualquer carga Q_2 que esteja presente no espaço em torno

de Q_1. O **campo elétrico (a intensidade do campo elétrico) E** em um ponto P no espaço é definido como a força elétrica por unidade de carga experimentada por uma carga de prova Q_t no ponto P:

$$\mathbf{E} \equiv \mathbf{F}/Q_t \qquad \text{em que } Q_t \text{ é parte do sistema.} \qquad \textbf{(13.3)*}$$

A Eq. (13.3) associa um vetor **E** com cada ponto no espaço.

A Eq. (13.3) define o campo elétrico que existe em P quando a carga Q_t está presente no sistema. No entanto, a presença de Q_t pode afetar as cargas da vizinhança, fazendo, daí, com que **E** dependa da natureza da carga de prova. Por exemplo, se Q_t é colocada em um corpo material ou próximo dele, ela pode alterar a distribuição de cargas no corpo. Portanto, se Q_t em (13.3) não é parte do sistema em discussão e desejamos saber o valor de **E** em um dado ponto no sistema na ausência de Q_t, reescrevemos (13.13) na forma de

$$\mathbf{E} \equiv \lim_{Q_t \to 0} \mathbf{F}/Q_t \qquad \text{em que } Q_t \text{ não é parte do sistema.} \qquad (13.4)$$

Uma carga de prova infinitesimalmente pequena não perturba a distribuição de carga no sistema; assim, (13.4) dá o valor de **E** na ausência da carga de prova. Como **F** em (13.4) é proporcional a Q_t, o campo **E** em (13.4) é independente de Q_t.

EXEMPLO 13.1 Campo elétrico de uma carga pontual

Determine **E** no espaço em torno de uma carga pontual Q, se não há outras cargas presentes no sistema.

Seja uma minúscula carga de prova dQ_t colocada a uma distância r de Q. Então, o módulo de **E** é dado por (13.4) como $E = dF/|dQ_t|$, em que o módulo da força sobre dQ_t é dada por (13.1) como $dF = |Q\, dQ_t|/4\pi\varepsilon_0 r^2$. Portanto, o módulo de **E** é

$$E = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{|Q|}{r^2} \qquad (13.5)$$

A partir de (13.4) verificamos que a direção de **E** é a mesma que a de **F** em uma carga de prova positiva, de modo que o vetor **E** no ponto P localiza-se sobre a linha entre a carga Q e o ponto P. O vetor **E** aponta para fora, se Q é positivo; para dentro, se Q é negativo. A Fig. 13.1 mostra **E** em diversos pontos em torno de uma carga positiva. As setas mais distantes de Q são menores, pois **E** diminui segundo $1/r^2$.

Figura 13.1

O vetor campo elétrico em diversos pontos no espaço em torno de uma carga positiva. **E** diminui segundo $1/r^2$.

Exercício

Se E é 80 N/C a uma distância de 5,00 cm de uma certa carga, a que distância E seria 800 N/C? (*Resposta*: 1,58 cm.)

Potencial Elétrico

Em vez de descrever os fenômenos em termos de campo elétrico, muitas vezes é mais conveniente utilizar o potencial elétrico ϕ (fi). A **diferença de potencial elétrico** $\phi_b - \phi_a$ entre os pontos b e a em um campo elétrico é definida como o trabalho por unidade de carga para mover uma carga de teste reversivelmente de a até b:

$$\phi_b - \phi_a \equiv \lim_{Q_t \to 0} w_{a\to b}/Q_t \equiv dw_{a\to b}/dQ_t \qquad (13.6)$$

em que $dw_{a\to b}$ é o trabalho elétrico reversível realizado por um agente externo que desloca uma carga de prova infinitesimal dQ_t de a até b. A palavra "reversível" indica que a força exercida pelo agente externo difere apenas infinitesimalmente da força exercida pelo campo elétrico do sistema sobre dQ_t. Designando um valor para o potencial elétrico ϕ_a no ponto a, definimos, então, o **potencial elétrico** ϕ_b em qualquer ponto b. A convenção usual é escolher o ponto a no infinito (onde a carga de prova não interage com quaisquer outras cargas) e definir ϕ no infinito como zero. A Eq. (13.6), então, se transforma em

$$\phi_b \equiv \lim w_{\infty\to b}/Q_t \qquad (13.7)$$

A unidade do SI para o potencial elétrico é o **volt** (V), definido como um joule por coulomb:

$$1\ \text{V} \equiv 1\ \text{J/C} = 1\ \text{N m C}^{-1} = 1\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-2}\ \text{C}^{-1} \tag{13.8}$$

uma vez que 1 J = 1N m = 1 kg m^2 s^{-2} [Eq. (2.12)].

A unidade do SI de E em (13.4) é o newton por coulomb. O emprego de (13.8) dá 1 N/C = 1 N V J^{-1} = 1 N V N^{-1} m^{-1} = 1 V/m, e E geralmente é expresso em volts por metro ou volts por centímetro:

$$1\ \text{N/C} = 1\ \text{V/m} = 10^{-2}\ \text{V/cm} \tag{13.9}$$

Quando realizamos o trabalho reversível $w_{\infty\to b}$ no deslocamento de uma carga do infinito para b em um campo elétrico, alteramos a energia potencial V da carga em $w_{\infty\to b}$ (justamente conforme alteramos a energia potencial de uma massa variando sua altura no campo gravitacional da Terra). Sendo assim, $\Delta V = V_b - V_\infty = w_{\infty\to b}$, em que V_∞ foi considerado como zero. O uso de (13.7) dá a energia potencial elétrica da carga Q_t no ponto b como

$$V_b = \phi_b Q_t \tag{13.10}$$

O campo elétrico **E** *é a força por unidade de carga. O potencial elétrico* ϕ *é a energia potencial por unidade de carga* [Eqs. (13.3) e (13.10)].

A Eq. (2.17) dá $F_x = -\partial V/\partial x$. A divisão por Q_t dá $F_x/Q_t = -\partial(V/Q_t)/\partial x$. O uso de (13.10) e do componente x de (13.3) transforma essa equação em $E_x = -\partial\phi/\partial x$. O mesmo argumento vale para as coordenadas y e z; assim,

$$E_x = -\partial\phi/\partial x, \qquad E_y = -\partial\phi/\partial y, \qquad E_z = -\partial\phi/\partial z \tag{13.11}$$

A Eq. (13.11) mostra que o campo elétrico **E** em um ponto no espaço pode ser determinado se o potencial elétrico ϕ é conhecido como uma função de x, y e z. Ao contrário, $\phi(x, y, z)$ pode ser determinado a partir de **E** pela integração de (13.11). A constante de integração é determinada fazendo-se $\phi = 0$ em uma posição conveniente (geralmente no infinito). A partir de (13.11), o campo elétrico é relacionado à velocidade da variação de ϕ no espaço. Essa é a razão das unidades V/m para E [Eq. (13.9)].

EXEMPLO 13.2 Potencial elétrico devido a uma carga pontual

(*a*) Determine a expressão para o potencial elétrico ϕ em um ponto arbitrário P no espaço em torno de uma carga pontual Q. Considere $\phi = 0$ no infinito. (*b*) Calcule ϕ e E na distância de 1,00 Å de um próton. A carga do próton é $1{,}6 \times 10^{-19}$ C.

(*a*) Seja a origem da coordenada em Q e imagine que o eixo x se encontra ao longo da linha que vai de Q até P. O campo elétrico em P, então, está na direção de x: $E = E_x = Q/4\pi\varepsilon_0 x^2$, $E_y = 0$, $E_z = 0$, em que foi aplicada (13.5). A substituição na primeira equação de (13.11) e a integração dão $\phi = -\int E_x\,dx = -\int(Q/4\pi\varepsilon_0 x^2)\,dx = Q/4\pi\varepsilon_0 x + c = Q/4\pi\varepsilon_0 r + c$, na qual r é a distância entre a carga Q e o ponto P, e c é uma constante de integração. Em geral, c poderia ser uma função de y e z, mas o fato de $E_y = 0 = E_z$ juntamente com a Eq. (13.11) exige que x seja independente de y e z. Definindo ϕ como zero em $r = \infty$, obtemos $c = 0$. Portanto, o potencial devido a uma carga pontual Q é dado por

$$\phi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Q}{r} \tag{13.12}$$

(*b*) A substituição em (13.12) e o uso de (13.2) para $1/4\pi\varepsilon_0$ e (2.87) dão

$$\phi = (8{,}99 \times 10^9\ \text{N m}^2/\text{C}^2)(1{,}6 \times 10^{-19}\ \text{C})/(1{,}0 \times 10^{-10}\ \text{m}) = 14\ \text{V}$$

A substituição em (1.35) dá $E = 1{,}4 \times 10^{11}$ V/m = 14V/Å.

A Fig. 13.2 mostra ϕ e E em superfícies esféricas centralizadas sobre um próton e tendo raios de 1 e 2 Å.

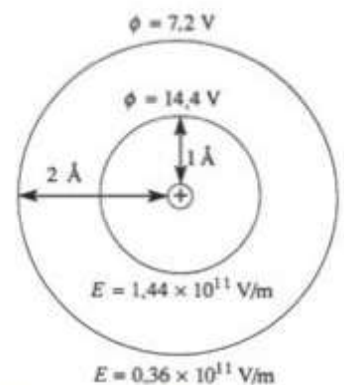



Figura 13.2

E e ϕ a distâncias de 1 e 2 Å de um próton. ϕ diminui de acordo com $1/r$.

Exercício

Determine ϕ e E a 10,0 cm de uma carga de 1,00 C. Considere $\phi = 0$ no infinito. (*Resposta*: $9{,}0 \times 10^{10}$ V. $9{,}0 \times 10^{11}$ V/m.)

As Eqs. (13.12) e (13.5) também se mantêm válidas para o campo e o potencial elétrico fora de uma distribuição de carga esfericamente simétrica, cuja carga total seja Q; neste caso, r é a distância até o centro da distribuição de carga.

A partir de (13.12) observamos que ϕ aumenta à medida que uma carga se aproxima de uma carga positiva. Uma carga negativa move-se espontaneamente na direção de uma carga positiva, então *os elétrons movem-se espontaneamente de regiões de baixo potencial para regiões de alto potencial elétrico dentro de uma fase.*

O experimento mostra que o campo elétrico de um sistema de cargas é igual ao somatório dos vetores dos campos elétricos devidos às cargas individuais. O potencial elétrico é igual ao somatório dos potenciais elétricos devidos às cargas individuais.

Na discussão de campos elétricos e potenciais elétricos em um "ponto" na matéria, geralmente queremos dizer o campo médio e o potencial médio em um volume que contém muito menos que 10^{23} moléculas, porém muito mais que uma molécula. O campo elétrico dentro de uma única molécula mostra variações bem pronunciadas.

Considere uma única fase que seja um condutor elétrico (por exemplo, um metal, uma solução eletrolítica) e esteja em equilíbrio termodinâmico. Como a fase está em equilíbrio, não há correntes fluindo. (O fluxo de uma corrente não infinitesimal é um processo irreversível, devido ao calor gerado pela corrente.) Segue que o campo elétrico em todos os pontos no interior da fase tem que ser zero. Caso contrário, as cargas da fase experimentariam forças elétricas e uma corrente líquida fluiria. Uma vez que **E** é zero, a Eq. (13.11) mostra que *ϕ é constante no interior da fase* (Seção 7.7) *de um condutor no qual nenhuma corrente flui.* Se essa fase tem uma carga elétrica líquida, no equilíbrio essa carga será distribuída pela superfície da fase. Isto é assim porque a repulsão entre cargas semelhantes fará com que elas se movam para a superfície, onde ficam o mais separadas possível.

Resumo

O módulo da força entre duas cargas elétricas é $F = |Q_1Q_2|/4\pi\varepsilon_0 r^2$. A intensidade do campo elétrico **E** em um ponto no espaço é definida como a força por unidade de carga: $\mathbf{E} \equiv \mathbf{F}/Q$. O potencial elétrico ϕ em um ponto no espaço é a energia potencial por unidade de carga: $\phi = V/Q$. De $\phi(x, y, z)$ pode-se determinar **E** empregando (13.11).

13.2 SISTEMAS ELETROQUÍMICOS

Os capítulos anteriores consideraram sistemas com fases eletricamente neutras e nenhuma diferença de potencial elétrico entre as fases. No entanto, quando um sistema contém espécies carregadas e pelo menos uma espécie carregada não consegue penetrar em todas as fases do sistema, algumas das fases podem ficar eletricamente carregadas. Por exemplo, suponha uma membrana permeável a íons K^+, mas não a íons Cl^-, separando uma solução aquosa de KCl da água pura. A difusão dos íons K^+ pela membrana produzirá cargas líquidas em cada fase e uma diferença de potencial entre elas.

Outro exemplo é um pedaço de Zn mergulhado em uma solução aquosa de $ZnSO_4$ (Fig. 13.3*a*) mantida a T e P constantes. O metal Zn pode ser visto como composto de íons Zn^{2+} e elétrons de valência móveis. Os íons Zn^{2+} podem ser transferidos entre o metal e a solução, mas os elétrons do metal não conseguem entrar na solução. Suponha que a solução de $ZnSO_4$ seja extremamente diluída. Então, a velocidade inicial com que os íons Zn^{2+} saem do metal e entram na solução é maior que a velocidade com que os íons Zn^{2+} entram no metal vindos da solução. A perda líquida de Zn^{2+} no metal produz uma carga negativa (excesso de elétrons) no Zn. A carga negativa diminui a velocidade do processo $Zn^{2+}(metal) \rightarrow Zn^{2+}(aq)$ e aumenta a velocidade de $Zn^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(metal)$. Por fim, é alcançado um equilíbrio no qual as velocidades desses processos opostos ficam iguais e a energia G de Gibbs do sistema

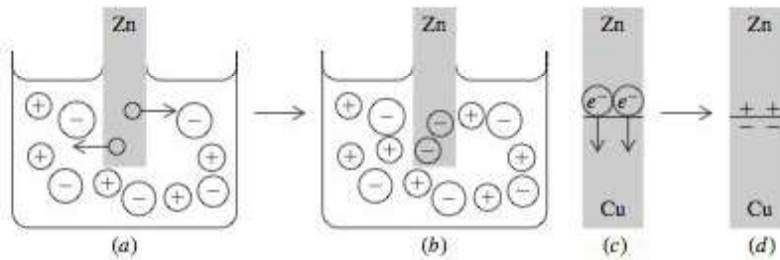



Figura 13.3

Desenvolvimento de diferenças de potencial elétrico entre $Zn(s)$ e $ZnSO_4(aq)$ e entre $Cu(s)$ e $Zn(s)$.

é um mínimo. No equilíbrio, o Zn tem uma carga negativa líquida e existe uma diferença de potencial $\Delta\phi$ entre o Zn e a solução (Fig. 13.3*b*).

As técnicas de cinética de eletrodos (veja *Bockris e Reddy*, p. 892) mostram que no equilíbrio entre o Zn e 1 mol/dm³ de $ZnSO_4(aq)$, a 20°C e 1 atm, os íons Zn^{2+} que cruzam 1 cm² da interface metal-solução em cada direção em 1 s levam uma carga de 2×10^{-5} C. Esse fluxo de corrente em equilíbrio é chamado de *corrente de troca*. Quantos mols de Zn^{2+} carregam essa carga de 2×10^{-5} C?

A carga em um próton é $e = 1{,}60218 \times 10^{-19}$ C. A carga por mol de prótons é $N_A e$ (na qual N_A é a constante de Avogadro) e é chamada de **constante de Faraday** F. A aplicação de $N_A = 6{,}02214 \times 10^{23}$ mol^{-1} dá

$$F \equiv N_A e = 96485 \text{ C/mol} \qquad \textbf{(13.13)*}$$

A carga sobre uma partícula (íon, molécula ou elétron) da espécie i é $z_i e$, na qual e é a carga do próton e o **número de carga** z_i da espécie i é um inteiro. Por exemplo, $z_i = 2$ para o Zn^{2+}, $z_i = -1$ para um elétron (e^-) e $z_i = 0$ para a H_2O. Uma vez que F é a carga por mol de prótons e uma partícula da espécie i tem uma carga que é z_i vezes a carga do próton, *a carga por mol da espécie i é* z_iF. A carga em n_i mols de i é, dessa forma,

$$Q_i = z_i F n_i \qquad (13.14)$$

Os 2×10^{-5} C de íons Zn^{2+}, dessa maneira, correspondem a

$$n_i = Q_i/z_iF = (2 \times 10^{-5} \text{ C})/2(96485 \text{ C/mol}) = 1 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

de Zn^{2+} que entram e saem de 1 cm² do metal a cada segundo.

O exemplo do $Zn-ZnSO_4(aq)$ indica que em qualquer interface metal-solução em equilíbrio existe uma diferença de potencial $\Delta\phi$. A magnitude e o sinal de $\Delta\phi$ dependem de T, P, da natureza do metal, da natureza do solvente e das concentrações dos íons do metal na solução.

Outro exemplo de diferença de potencial em uma interfase é um pedaço de cobre em contato com um pedaço de Zn (Fig. 13.3*c*). A difusão nos sólidos é extremamente lenta à temperatura ambiente; assim, os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} não se movimentam entre as fases em quantidades significativas. No entanto, os elétrons são livres para se deslocar de um metal para o outro, e eles realmente fazem isso, resultando, no equilíbrio (G mínimo), em uma carga negativa líquida no cobre e uma carga positiva líquida no Zn (Fig. 13.3*d*). Essa carga pode ser detectada separando-se os metais e tocando um deles no terminal de um eletroscópio. (Em um eletroscópio, dois pedaços de lâmina de metal fixados ao mesmo terminal repelem-se quando recebem carga.) O desenvolvimento de carga por dois metais diferentes em contato foi descoberto por Galvani e Volta nos anos 1790. Em um dos experimentos, Galvani descarregou essa carga pelo nervo dos músculos da perna de um sapo morto, fazendo com que os músculos se contraíssem. A magnitude da diferença de potencial da interfase entre dois metais depende da temperatura. Um *termopar* emprega essa dependência da temperatura para medir a temperatura (Fig. 13.4).

Figura 13.4

Um termopar. A diferença de potencial elétrico entre o cobre e o constantan (uma liga de cobre e Ni) depende da temperatura, de modo que se T_1 difere de T_{ref}, existe uma diferença de potencial não nula entre os dois fios de cobre, cujo valor depende de T_1 e possibilita a determinação de T_1. Geralmente, T_{ref} é considerada como ponto de gelo.

A transferência de carga entre duas fases α e β produz uma diferença de potencial elétrico entre as fases em equilíbrio: $\phi^\alpha \neq \phi^\beta$, em que ϕ^α e ϕ^β são os potenciais nas fases (Fig. 7.15b) α e β. (O potencial elétrico no seio de uma fase é, às vezes, chamado de *potencial interno* ou de *potencial Galvani*.) Definimos um **sistema eletroquímico** como um sistema em que existe uma diferença de potencial elétrico entre duas ou mais fases.

Além da transferência de carga na interfase, outros efeitos contribuem para $\phi^\alpha - \phi^\beta$. Por exemplo, na Fig. 13.3*b* as moléculas de água na vizinhança imediata do metal Zn tenderão

a ser orientadas com seus átomos de hidrogênio com carga positiva na direção do Zn negativo. Além disso, a carga negativa no metal Zn distorcerá (ou polarizará) a distribuição dos elétrons dentro de cada molécula de água adjacente. Também os íons Zn^{2+} tenderão a predominar sobre os íons SO_4^{2-} na vizinhança imediata do metal Zn negativo. A orientação das moléculas de água, a polarização da carga eletrônica nas moléculas de água e a distribuição não uniforme de íons irão, todos, afetar $\phi^\alpha - \phi^\beta$.

Uma diferença de potencial entre as fases pode até ocorrer sem transferência de carga entre as fases. Um exemplo é um sistema bifásico de água líquida mais benzeno líquido, que são quase imiscíveis. Haverá uma orientação preferencial das moléculas de água na interface entre as fases, devido às diferentes interações entre as moléculas do C_6H_6 e os lados negativo e positivo das moléculas de água. Isto torna $\phi^\alpha - \phi^\beta$ não nulo. As diferenças de potencial na interfase que surgem sem transferência de carga entre as fases são relativamente pequenas (estimativas típicas são de dezenas de milivolts) em comparação com aquelas resultantes da transferência de carga (normalmente um ou dois volts).

Nosso principal interesse se restringirá aos sistemas eletroquímicos cujas fases sejam todas condutoras elétricas. Tais fases incluem metais, semicondutores, sais fundidos e soluções líquidas que contêm íons.

Um ponto significativo é que a diferença de potencial $\Delta\phi$ entre duas fases em contato não pode ser facilmente medida. Suponha que quiséssemos medir $\Delta\phi$ entre um pedaço de Zn e uma solução aquosa de $ZnCl_2$. Se estabelecemos contato elétrico com essas fases com dois fios de um voltímetro ou potenciômetro (Seção 13.4), criamos pelo menos uma nova interface no sistema, aquela entre o fio do voltímetro e a solução de $ZnCl_2$. A diferença de potencial medida experimentalmente inclui a diferença de potencial entre o fio do medidor e a solução, e não medimos o que nos propusemos medir. O tipo de diferença de potencial que é facilmente medido é a diferença de potencial entre duas fases que têm a mesma composição química. A conexão dos fios do voltímetro a essas fases cria diferenças de potencial entre os fios e as fases, mas essas diferenças de potencial são iguais em magnitude e se cancelam, se os dois fios são feitos do mesmo metal.

Ainda que $\Delta\phi$ entre fases em contato não possa ser medido facilmente, ele pode ser calculado a partir de um modelo mecânico-estatístico do sistema. $\Delta\phi$ pode ser calculado se a distribuição de cargas e dipolos na região da interfase é conhecida.

Resumo

Quando duas fases condutoras eletricamente diferentes entram em contato, geralmente é estabelecida uma diferença de potencial elétrico ϕ entre elas como resultado da transferência de cargas entre as fases e da distribuição não uniforme de íons, orientação das moléculas com momentos de dipolo e distorção da distribuição de cargas nas moléculas próximas da interface. As diferenças de potencial podem ser medidas somente entre duas fases que têm a mesma composição química.

13.3 TERMODINÂMICA DOS SISTEMAS ELETROQUÍMICOS

Agora desenvolvemos a termodinâmica dos sistemas eletroquímicos constituídos de fases que são condutores elétricos. O tratamento aplica-se exclusivamente a sistemas em que há no máximo um fluxo infinitesimal de corrente, uma vez que a termodinâmica do equilíbrio não se aplica a processos irreversíveis.

Em um sistema eletroquímico, as fases geralmente têm cargas líquidas não nulas, e existem diferenças de potencial elétrico entre as fases. Essas diferenças de potencial elétrico são normalmente de poucos volts ou menos (veja a Seção 13.7). Quanta transferência de matéria tendo carga ocorre entre as fases quando existe uma diferença de potencial de, digamos, 10 V entre as fases? Para obter uma resposta da ordem de grandeza, consideramos uma fase esférica isolada de 10 cm de raio que está em um potencial elétrico de $\phi = 10$ V em relação ao infinito. Seja Q a carga líquida na fase. O potencial elétrico na extremidade da fase de raio r é dado por (13.12) como $\phi = Q/4\pi\varepsilon_0 r$, e

$$Q = 4\pi\varepsilon_0 r\phi = 4\pi(8{,}8 \times 10^{-12}\ \text{C}^2\ \text{N}^{-1}\ \text{m}^{-2})(0{,}1\ \text{m})(10\ \text{V}) = 1 \times 10^{-10}\ \text{C}$$

Suponha que essa carga seja devida a um excesso de íons Cu^{2+}. Temos $Q_i = z_iFn_i$ [Eq. (13.14)], e a quantidade de Cu^{2+} em excesso é

$$n_i = Q_i/z_iF = (1 \times 10^{-10}\ \text{C})/2(96485\ \text{C/mol}) = 5 \times 10^{-16}\ \text{mol}$$

que é simplesmente 3×10^{-14} g de Cu^{2+}. Concluímos que *as cargas líquidas nas fases dos sistemas eletroquímicos são devidas a transferências de quantidades de matéria muitíssimo pequenas para serem detectadas quimicamente.*

A presença de diferenças de potencial elétrico entre as fases afeta as equações termodinâmicas porque a energia interna de uma espécie com carga depende do potencial elétrico da fase em que se encontra. Quando as fases de um sistema eletroquímico são colocadas juntas formando o sistema, quantidades ínfimas de transferência de carga entre as fases produzem diferenças de potencial entre as fases. Imaginemos um sistema hipotético em que essas transferências de carga não ocorreram, de modo que todas as fases têm um potencial elétrico igual a zero: $\phi^\alpha = \phi^\beta = ... = 0$. Se adicionarmos dn_j mols de j à fase α desse sistema hipotético, a equação de Gibbs (4.75) dá a variação da energia interna da fase α na forma de

$$dU^\alpha = T\,dS^\alpha - P\,dV^\alpha + \mu_j^\alpha\,dn_j^\alpha \quad \text{para } \phi^\alpha = 0 \tag{13.15}$$

na qual o potencial químico μ_j^α é uma função de T, de P e da composição da fase: $\mu_j^\alpha = \mu_j^\alpha\,(T, P, x_1^\alpha, x_2^\alpha, ...)$.

Agora considere o sistema real em que as transferências de carga entre as fases realmente ocorrem produzindo fases com potenciais elétricos ϕ^α, ϕ^β,.... Conforme observado anteriormente nesta seção, essas transferências de carga correspondem a quantidades insignificantes de espécie química transferida; então, podemos considerar que cada fase do sistema eletroquímico real tem a mesma composição da fase correspondente do sistema hipotético com potenciais elétricos iguais a zero.

Suponha que adicionemos dn_j^α mols da substância j à fase α do sistema eletroquímico. Para esse processo, como dU^α se compara com dU^α em (13.15) para a adição de dn_j^α ao sistema com $\phi^\alpha = 0$? A composição química da fase α é a mesma para ambos os processos. A única diferença é que o sistema hipotético tem $\phi^\alpha = 0$, ao passo que o sistema real tem $\phi^\alpha \neq 0$. A energia potencial elétrica de uma carga Q em uma posição na qual o potencial elétrico é ϕ é igual a ϕQ [Eq. (13.10)]. Se dQ_j^α é a carga nos dn_j^α mols adicionados, então essa carga terá zero de energia potencial elétrica no sistema hipotético, no qual $\phi^\alpha = 0$, e terá uma energia potencial elétrica de $\phi^\alpha\,dQ_j^\alpha$ no sistema real. Essa energia potencial elétrica contribui para a variação dU^α no processo de adição; assim, dU^α para o sistema real será igual a dU^α de (13.15) mais $\phi^\alpha\,dQ_j^\alpha$:

$$dU^\alpha = T\,dS^\alpha - P\,dV^\alpha + \mu_j^\alpha\,dn_j^\alpha + \phi^\alpha\,dQ_j^\alpha \tag{13.16}$$

A carga dQ_j^α é $dQ_j^\alpha = z_jF\,dn_j^\alpha$ [Eq. (13.14)], e (13.16) pode ser escrita como

$$dU^\alpha = T\,dS^\alpha - P\,dV^\alpha + (\mu_j^\alpha + z_jF\phi^\alpha)\,dn_j^\alpha \tag{13.17}$$

Observe que μ_j^α é o mesmo em (13.15) e (13.17), pois μ_j^α é uma função de T, de P e da composição, e todas essas propriedades são as mesmas nos dois sistemas. Sendo assim, as expressões para μ_j^α deduzidas em capítulos anteriores são válidas para μ_j^α em (13.17).

Se considerarmos a adição de quantidades infinitesimais de outras espécies à fase α, o mesmo raciocínio dá

$$dU^\alpha = T\,dS^\alpha - P\,dV^\alpha + \sum_i (\mu_i^\alpha + z_iF\phi^\alpha)\,dn_i^\alpha \tag{13.18}$$

A Eq. (13.18) mostra que a presença de um potencial elétrico não nulo ϕ^α na fase α faz com que o potencial químico μ_i^α seja substituído por $\mu_i^\alpha + z_iF\phi^\alpha$ na equação de Gibbs para dU^α. A grandeza $\mu_i^\alpha + z_iF\phi^\alpha$ é chamada de **potencial eletroquímico** $\tilde{\mu}_i^\alpha$:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha \equiv \mu_i^\alpha + z_iF\phi^\alpha \tag{13.19}^*$$

(O símbolo sobre μ é um til.) Como z_iF é a carga molar da espécie i, a Eq. (13.10) mostra que *o potencial eletroquímico $\tilde{\mu}_i^\alpha$ é o somatório do potencial químico μ_i^α e da energia potencial eletrostática molar $z_iF\phi^\alpha$ da espécie i na fase α.*

Considerando as definições $H \equiv U + PV$, $A \equiv U - TS$ e $G \equiv U + PV - TS$ e (13.18), vemos que $\tilde{\mu}_i^\alpha$ substitui μ_i^α nas equações de Gibbs para dH, dA e dG. Sendo assim, para de-

terminar as equações termodinâmicas corretas para um sistema eletroquímico, consideramos as equações termodinâmicas para o sistema não eletroquímico correspondente (todos os ϕ são iguais a 0) e substituímos os potenciais químicos μ_i^α pelos potenciais eletroquímicos $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F\phi^\alpha$. Quando $\phi^\alpha = 0$ em (13.19), $\tilde{\mu}_i^\alpha$ reduz-se ao potencial químico comum μ_i^α.

Para sistemas não eletroquímicos, as condições de equilíbrio de fases e de equilíbrio químico são $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ e $\sum_i \nu_i\mu_i = 0$ [Eqs. (4.88) e (4.98)]. Uma vez que μ_i^α tem que ser substituído por $\tilde{\mu}_i^\alpha$ em todas as equações termodinâmicas para sistemas eletroquímicos, concluímos que:

Em um sistema eletroquímico fechado, a condição de equilíbrio de fases para duas fases α e β em contato é que

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta \qquad \textbf{(13.20)*}$$

para cada substância i presente em ambas as fases. Em um sistema eletroquímico fechado, a condição de equilíbrio químico é

$$\sum_i \nu_i\tilde{\mu}_i = 0 \qquad (13.21)$$

no qual os ν_i são os números estequiométricos na reação.

Se a substância i está ausente da fase β, mas presente na fase α, então $\tilde{\mu}_i^\beta$ não precisa ser igual a $\tilde{\mu}_i^\alpha$ no equilíbrio de fases [Eq. (4.91)]. Se i está presente nas fases α e δ, mas essas fases estão separadas por uma fase na qual i está ausente, então $\tilde{\mu}_i^\alpha$ não precisa ser igual a $\tilde{\mu}_i^\delta$ no equilíbrio de fases. Um exemplo é dois pedaços de metal mergulhados na mesma solução, porém não em contato direto; $\tilde{\mu}$ dos elétrons em um dos metais não necessita ser igual ao $\tilde{\mu}$ dos elétrons no segundo metal.

Uma vez que $\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\alpha + z_i F\phi^\alpha$ [Eq. (13.19)], a condição de equilíbrio de fases (13.20) dá

$$\mu_i^\alpha + z_i F\phi^\alpha = \mu_i^\beta + z_i F\phi^\beta \qquad (13.22)$$

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = z_i F(\phi^\beta - \phi^\alpha) \qquad (13.23)$$

Esta importante equação relaciona $\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta$ (a diferença de potenciais químicos em equilíbrio da espécie i nas fases α e β) com $\phi^\beta - \phi^\alpha$ (a diferença de potencial elétrico entre as fases). Se a diferença de potencial na interfase é zero, então $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ em equilíbrio, conforme nos capítulos anteriores. Para espécies sem carga, z_i é zero e $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. Para espécies com carga, quanto maior o valor de $|\phi^\beta - \phi^\alpha|$, maior a diferença $|\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta|$. Na Fig. 13.3*a* e *b*, um pedaço de Zn está mergulhado em uma solução de $ZnSO_4$ muito diluída. Os íons zinco fluem do metal para a solução, produzindo uma diferença de potencial entre as fases. O fluxo continua até que $\phi^\beta - \phi^\alpha$ seja grande o suficiente para satisfazer a (13.23), tornando os potenciais eletroquímicos do Zn^{2+} iguais nas duas fases.

A condição de equilíbrio químico (13.21) é $\sum_i \nu_i\tilde{\mu}_i = 0$. Considere o caso especial em que todas as espécies com carga que participam da reação ocorrem na mesma fase, a fase α. A substituição de $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F\phi^\alpha$ [Eq. (13.19)] em $\sum_i \nu_i\tilde{\mu}_i = 0$ dá $\sum_i \nu_i\tilde{\mu}_i + F\phi^\alpha \sum_i \nu_i z_i = 0$. A carga total não é afetada em uma reação química, então $\sum_i \nu_i z_i = 0$. [Por exemplo, para $2Fe^{3+}(aq) + Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2Fe^{2+}(aq)$, temos $\sum_i \nu_i z_i = -2(3) - 1(0) + 1(2) + 2(2) = 0$.] Portanto, a condição de equilíbrio químico é

$$\sum_i \nu_i\mu_i = 0 \quad \text{todas as espécies com carga na mesma fase} \qquad (13.24)$$

O valor de ϕ^α é, dessa maneira, irrelevante quando todas as espécies com carga ocorrem na mesma fase. Isto faz sentido, pois o nível de referência do potencial elétrico é arbitrário e podemos considerar $\phi^\alpha = 0$, se quisermos.

Nos Capítulos 10 e 11, consideramos o potencial químico e o equilíbrio químico para íons em soluções eletrolíticas. Todas as espécies carregadas estavam presentes na mesma fase, assim não havia qualquer necessidade de considerar os potenciais eletroquímicos.

Resumo

Em um sistema eletroquímico (aquele com diferenças de potencial elétrico entre as fases), os potenciais eletroquímicos $\tilde{\mu}_i^\alpha$ substituem os potenciais químicos em todas as equações ter-

modinâmicas. Por exemplo, a condição de equilíbrio de fases é a igualdade de potenciais eletroquímicos: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. O potencial eletroquímico da substância i na fase α é dado por $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F\phi^\alpha$, em que $z_i F$ é a carga molar da espécie i, ϕ^α é o potencial elétrico da fase α e μ_i^α é o potencial químico de i em α; z_i (um inteiro) é o número de carga da espécie i, e F é a constante de Faraday (a carga por mol de prótons). Como as variações de composição química que acompanham o desenvolvimento de diferenças de potencial na interfase são extremamente pequenas, o potencial químico μ_i^α em um sistema eletroquímico é o mesmo que o potencial químico μ_i^α no sistema químico correspondente sem quaisquer diferenças de potencial entre as fases. Por exemplo, o μ_i^α de um íon em solução é um sistema eletroquímico dado pela Eq. (10.40).

13.4 CÉLULAS GALVÂNICAS

Células Galvânicas

Se prendermos um pedaço de fio a um dispositivo que produz uma corrente elétrica no fio, podemos utilizar a corrente para realizar trabalho útil. Por exemplo, poderíamos colocar o fio portador de corrente em um campo magnético; isto produz uma força no fio, dando-nos um motor. Para um fio de resistência R que carrega uma corrente I, existe uma diferença de potencial elétrico $\Delta\phi$ entre suas extremidades, na qual $\Delta\phi$ é dado pela "lei de Ohm" [Eq. (15.54)] como $|\Delta\phi| = IR$. Essa diferença de potencial corresponde a um campo elétrico no fio, que faz os elétrons fluírem. Para gerar uma corrente no fio, precisamos de um dispositivo que mantenha uma diferença de potencial elétrico entre seus **terminais** de saída. Qualquer dispositivo desses é chamado de **fonte de força eletromotriz (fem)**. Prender um fio aos terminais de fonte de fem produz uma corrente I no fio (Fig. 13.5).

A **força eletromotriz (fem)** $\mathscr{E}$ de uma fonte de fem é definida como a diferença de potencial entre seus terminais quando a resistência R da carga anexada ao terminal tende ao infinito e, desse modo, a corrente tende a zero. *A fem é, dessa maneira, a diferença de potencial de circuito aberto entre os terminais.* (A diferença de potencial $\Delta\phi$ entre os terminais na Fig. 13.5 depende do valor da corrente I que flui pelo circuito, porque a fonte de fem tem uma resistência interna R_{int} e a queda de potencial IR_{int} reduz o valor de $\Delta\phi$ entre os terminais abaixo do valor de $\Delta\phi$ de circuito aberto.) Apesar do seu nome, a fem não é uma força, mas uma diferença de potencial.

Um dos tipos de fonte de fem é um gerador elétrico. Nesse caso, uma força mecânica move um fio de metal através de um campo magnético. Esse campo exerce uma força sobre os elétrons do metal produzindo uma corrente elétrica e uma diferença de potencial entre as extremidades do fio. Um gerador elétrico converte energia mecânica em energia elétrica.

Outro tipo de fonte de fem é uma **célula galvânica** (ou **voltaica**). Ela é um sistema eletroquímico de fases múltiplas em que as diferenças de potencial nas interfases resultam em uma diferença de potencial líquida entre os terminais. As diferenças de potencial entre as fases resultam da transferência de espécies químicas entre as fases, e uma célula galvânica converte energia química em energia elétrica. As fases de uma célula galvânica têm de ser condutores elétricos; caso contrário, uma corrente contínua não poderia fluir na Fig. 13.5.

Uma vez que somente diferenças de potencial entre porções de matéria quimicamente idênticas são facilmente mensuráveis (Seção 13.2), especificamos que os dois terminais de uma célula galvânica devem ser feitos do mesmo metal. Caso contrário, não poderíamos medir a fem da célula, que é a diferença de potencial em circuito aberto entre os terminais. Suponha que os terminais α e δ de uma célula sejam feitos de cobre e que a diferença de potencial entre os terminais (a "voltagem") seja de 2 V. Estritamente falando, as composições químicas dos terminais diferem, pois as cargas nos terminais diferem. No entanto, conforme mostrado na Seção 13.3, a diferença de composição química é tão pequena que podemos ignorá-la e considerar as composições dos terminais como sendo iguais. Como μ_i^α é uma função de T,

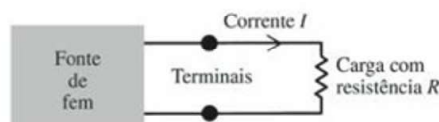



Figura 13.5

Uma fonte de fem presa a uma carga com resistência R.

de P e de composição (mas não de ϕ^α), concluímos que em uma célula galvânica cujos terminais α e δ são feitos do mesmo metal e estão à mesma T e P, o potencial químico de uma espécie é o mesmo em cada terminal: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\delta$.

Os terminais metálicos de uma célula galvânica são *condutores eletrônicos*; quer dizer, a corrente é transportada por elétrons. Suponha que todas as fases da célula galvânica sejam condutores eletrônicos. Por exemplo, a célula poderia ser Cu′|Zn|Ag|Cu″, que é uma abreviatura para um terminal de cobre Cu′ ligado a um pedaço de Zn preso a um pedaço de Ag ligado a um segundo terminal de cobre Cu″. Como os elétrons são livres para se movimentar entre todas as fases, a condição de equilíbrio de fase $\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta$ [Eq. (13.20)] mostra que $\tilde{\mu}(e^-)$ (o potencial eletroquímico dos elétrons) é o mesmo em todas as fases da célula em circuito aberto. Em particular, $\tilde{\mu}(e^- \text{ no Cu}') = \tilde{\mu}(e^- \text{ no Cu}'')$. O emprego de $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F\phi^\alpha$ [Eq. (13.19)] dá

$$\mu(e^- \text{ no Cu}') - F\phi(\text{Cu}') = \mu(e^- \text{ no Cu}'') - F\phi(\text{Cu}'')$$

Uma vez que os terminais Cu′ e Cu″ têm a mesma composição química, segue que $\mu(e^- \text{ no Cu}') = \mu(e^- \text{ no Cu}'')$. Portanto, $\phi(\text{Cu}') = \phi(\text{Cu}'')$. Os terminais possuem o mesmo potencial elétrico em circuito aberto, e a fem da célula é zero. Concluímos que uma célula galvânica deve ter pelo menos uma das fases que seja impermeável aos elétrons. Isso permite que $\tilde{\mu}(e^-)$ seja diferente nos dois terminais.

A corrente na fase que é impermeável aos elétrons tem de ser transportada por íons. Normalmente, o condutor iônico de uma célula galvânica é uma solução eletrolítica. Outras possibilidades incluem um sal fundido ou um sal sólido a uma temperatura suficientemente alta para permitir que os íons se movam através do sólido a uma velocidade útil. As baterias para marca-passos cardíacos geralmente utilizam o LiI sólido como o condutor iônico.

Resumindo, uma célula galvânica tem terminais feitos do mesmo metal, todas as suas fases são condutores elétricos, tem pelo menos uma fase que é um condutor iônico (mas não um condutor eletrônico), e permite que a carga elétrica seja facilmente transferida entre as fases. Podemos simbolizar a célula galvânica por T-E-I-E′-T′ (Fig. 13.6), na qual T e T′ são terminais, I é o condutor iônico, e E e E′ são dois pedaços de metal (denominados **eletrodos**) que estabelecem o contato com o condutor iônico. A corrente é transportada pelos elétrons em T, T′, E e E′ e por íons em I.

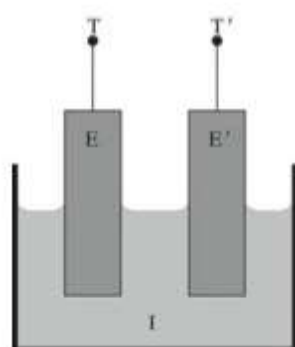



Figura 13.6

Uma célula galvânica consiste nos terminais T e T′, eletrodos E e E′, e um condutor iônico I.

A Célula de Daniell

Um exemplo de célula galvânica é a célula de Daniell (Fig. 13.7), usada nos primórdios da telegrafia. Nessa célula, uma barreira de cerâmica porosa separa um compartimento que contém um bastão de Zn em uma solução de $ZnSO_4$ de um compartimento que contém um bastão de cobre em uma solução de $CuSO_4$. Os *eletrodos* de cobre e zinco são fixados aos fios de Cu″ e Cu′, que são os *terminais*. A barreira porosa evita a mistura extensiva das soluções por correntes de convecção, mas permite que os íons passem de uma solução para a outra.

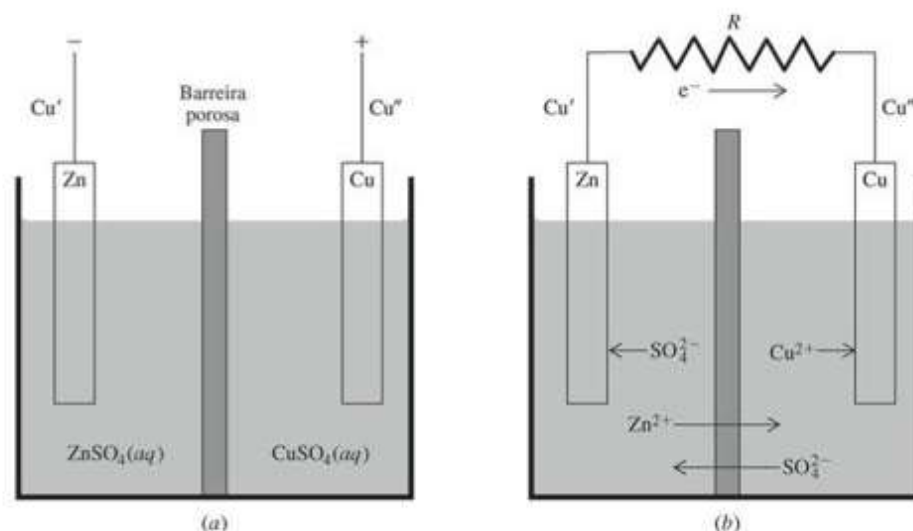



Figura 13.7

A célula de Daniell. (*a*) Estado de circuito aberto. (*b*) Estado de circuito fechado.

Inicialmente, consideramos o estado de circuito aberto, com os terminais não conectados a uma carga (Fig. 13.7*a*). No eletrodo de Zn é estabelecido um equilíbrio entre os íons Zn^{2+} aquosos e os íons Zn^{2+} no metal (conforme se discutiu na Seção 13.2): $Zn^{2+}(Zn) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq)$. Somando essa equação com a equação para o equilíbrio entre os íons de zinco e átomos de zinco no metal zinco, $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+}(Zn) + 2e^-(Zn)$, podemos escrever o equilíbrio na interfase Zn-$ZnSO_4(aq)$ na forma de $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2e^-(Zn)$. Uma vez que a diferença de potencial entre o eletrodo de Zn e a solução de $ZnSO_4$ não é mensurável, não sabemos se a posição de equilíbrio para uma dada concentração de $ZnSO_4$ deixa o Zn em um potencial maior ou menor que a solução. Vamos assumir que existe uma perda líquida de Zn^{2+} para a solução, deixando uma carga negativa no Zn e deixando o Zn em um potencial inferior ao da solução: $\phi(\text{Zn}) < \phi(\text{ZnSO}_4\text{ aq.})$. Muito embora a diferença de potencial $\phi(\text{ZnSO}_4\text{ aq.}) - \phi(\text{Zn})$ não seja conhecida, as fems na Tabela 13.1 na Seção 13.7 indicam que essa diferença de potencial é normalmente da ordem de um ou dois volts. Conforme observado na Seção 13.3, a quantidade de Zn^{2+} transferida entre o metal e a solução é muitíssimo pequena para ser detectada por análise química.

Um equilíbrio semelhante ocorre na interfase Cu—$CuSO_4(aq)$. No entanto, o cobre é um metal menos ativo que o Zn e tem uma tendência muito menor de ir para a solução. [Se um bastão de Zn é mergulhado em uma solução de $CuSO_4$, o cobre metálico deposita-se imediatamente sobre o Zn, e o Zn vai para a solução: $Cu^{2+}(aq) + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}(aq)$. Se um bastão de cobre é mergulhado em uma solução de $ZnSO_4$, nenhuma quantidade detectável de Zn se deposita sobre o cobre. A constante de equilíbrio para a reação $Cu^{2+}(aq) + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}(aq)$ é extremamente grande.] Assim, esperamos que, para concentrações comparáveis de $CuSO_4$ e $ZnSO_4$, o eletrodo de cobre em equilíbrio tenha uma carga negativa menor que o eletrodo de Zn e possa até ter uma carga positiva (correspondente a um ganho líquido de íons Cu^{2+} da solução). Portanto, vamos supor que o potencial elétrico de equilíbrio do cobre seja maior que o da solução aquosa de $CuSO_4$: $\phi(\text{Cu}) > \phi(\text{CuSO}_4\text{ aq.})$.

Na junção entre o terminal Cu′ e o eletrodo de Zn na Fig. 13.7*a*, existe uma troca em equilíbrio de elétrons que produz uma diferença de potencial entre essas fases. Como a diferença de potencial entre duas fases de composição diferente não é mensurável, o valor dessa diferença de potencial não é conhecido, mas é provável que $\phi(\text{Cu}') < \phi(\text{Zn})$, de acordo com a Fig. 13.3*d*.

Não existe diferença de potencial entre o eletrodo de cobre e o terminal Cu″, pois eles estão em contato e têm a mesma composição química. Mais formalmente, $\mu(\text{e}^- \text{ no Cu}) = \mu(\text{e}^- \text{ no Cu}'')$; a Eq. (13.23), então, dá $\phi(\text{Cu}) = \phi(\text{Cu}'')$.

Existe uma diferença de potencial na junção das soluções de $ZnSO_4$ e $CuSO_4$. Essa diferença de potencial é pequena se comparada com as outras diferenças de potencial nas interfases dentro da célula, e vamos ignorá-la por enquanto, considerando $\phi(\text{ZnSO}_4\text{ aq.}) = \phi(\text{CuSO}_4\text{ aq.})$. Veja a Seção 13.8 para uma discussão dessa diferença de potencial de junção líquida.

A fem da célula é definida como a diferença de potencial de circuito aberto entre os terminais da célula: $\mathscr{E} \equiv \phi(\text{Cu}'') - \phi(\text{Cu}') = \phi(\text{Cu}) - \phi(\text{Cu}')$. Adicionando e subtraindo $\phi(\text{CuSO}_4\text{ aq.})$, $\phi(\text{ZnSO}_4\text{ aq.})$ e $\phi(\text{Zn})$ no lado direito dessa equação, obtemos

$$\mathscr{E} = [\phi(\text{Cu}) - \phi(\text{aq. CuSO}_4)] + [\phi(\text{aq. CuSO}_4) - \phi(\text{aq. ZnSO}_4)] + [\phi(\text{aq. ZnSO}_4) - \phi(\text{Zn})] + [\phi(\text{Zn}) - \phi(\text{Cu}')] \qquad (13.25)$$

A fem da célula é o somatório das diferenças de potencial nas seguintes interfases entre as fases: Cu−$CuSO_4(aq)$, $CuSO_4(aq)$ −$ZnSO_4(aq)$, $ZnSO_4(aq)$ −Zn, Zn−Cu′. Da discussão precedente, o primeiro termo entre colchetes do lado direito de (13.25) é positivo, o segundo termo é insignificante, o terceiro termo é positivo e o quarto termo é positivo. Portanto, $\mathscr{E} \equiv \phi(\text{Cu}'') - \phi(\text{Cu}')$ é positivo, e o terminal conectado ao eletrodo de cobre está em um potencial maior que o terminal conectado ao Zn. Isto é indicado pelos sinais + e − na Fig. 13.7.

Podemos escrever uma expressão para a diferença de potencial de circuito aberto em cada interface. A Eq. (13.23) aplicada aos íons Cu^{2+} na interface Cu–$CuSO_4(aq)$ dá

$$\phi(\text{Cu}) - \phi(\text{aq. CuSO}_4) = [\mu^{\text{aq}}(\text{Cu}^{2+}) - \mu^{\text{Cu}}(\text{Cu}^{2+})]/2F$$

onde os sobrescritos aq e Cu indicam as fases $CuSO_4$ aquosa e Cu. Observe que $\Delta\phi$ na fronteira da fase Cu–$CuSO_4(aq)$ é determinado pelos potenciais químicos do Cu^{2+} no cobre e na solução de

$CuSO_4$ aquoso, e esses potenciais químicos são independentes do estado elétrico das fases. Portanto, o $\Delta\phi$ de equilíbrio para essas duas fases é independente da presença ou da ausência de contatos com outras fases.

Agora consideramos o que acontece quando o circuito para a célula de Daniell é fechado anexando-se um resistor R de metal entre os terminais (Fig. 13.7*b*). O terminal de Cu′ (ligado ao Zn) está em um potencial menor que o terminal de Cu″ (ligado ao cobre); então, os elétrons são forçados a fluir através de R vindos do Cu′ para o Cu″. [Foi observado após a Eq. (13.12) que os elétrons se movem espontaneamente das regiões de baixo potencial elétrico para regiões de alto potencial, contanto que as regiões possuam a mesma composição química, de forma que apenas a diferença de potencial elétrico influencie o fluxo.] Quando os elétrons deixam o terminal de Cu′, o equilíbrio na interface Cu′−Zn é perturbado, fazendo com que os elétrons fluam do Zn para o Cu′. Isso perturba o equilíbrio $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2e^-(Zn)$ na interface Zn—$ZnSO_4(aq)$ e faz com que mais Zn vá para dentro da solução, deixando elétrons para trás no Zn para compensar os elétrons que estão deixando o Zn. O fluxo de elétrons para o eletrodo de cobre vindos do circuito externo faz com que os íons Cu^{2+} da solução de $CuSO_4$ se combinem com os elétrons no cobre metálico e se depositem na forma de átomos de cobre no eletrodo de cobre: $Cu^{2+}(aq) + 2e^-(Cu) \rightarrow Cu$.

Na região em torno do eletrodo de cobre, a solução de $CuSO_4$ está sendo exaurida de íons positivos (Cu^{2+}), enquanto a região em torno do eletrodo de Zn está sendo enriquecida de íons positivos (Zn^{2+}). Isto causa um fluxo de íons positivos através da solução vindos do eletrodo de Zn para o eletrodo de Cu; simultaneamente, os íons negativos movem-se na direção do eletrodo de Zn (Fig. 13.7*b*). A corrente é transportada pela solução pelos íons Zn^{2+}, Cu^{2+} e SO_4^{2-}.

Durante a operação da célula, ocorrem as reações eletroquímicas $Zn \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-(Zn)$ e $Cu^{2+}(aq) + 2e^-(Cu) \rightarrow Cu$. Chamamos a essas reações de **meias-reações** da célula. Existe também o processo de fluxo de elétrons $2e^-(Zn) \rightarrow 2e^-(Cu)$. A adição desse processo de fluxo e as duas meias-reações dão a reação global da célula galvânica: $Zn + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu$. O eletrodo de Zn mais sua solução de $ZnSO_4$ associada formam uma **meia-célula**; da mesma forma, o Cu e a $CuSO_4$ aquosa formam uma segunda meia-célula. Até este ponto, viemos utilizando a palavra "eletrodo" para indicar o pedaço de metal que é mergulhado em uma solução em uma meia-célula. No entanto, frequentemente o termo **eletrodo** é empregado para se referir a uma meia-célula que consiste em metal mais solução.

A **oxidação** é uma perda de elétrons. A **redução** é um ganho de elétrons. A meia-reação $Zn \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-(Zn)$ é uma oxidação. A meia-reação $Cu^{2+}(aq) + 2e^-(Cu) \rightarrow Cu$ é a uma redução. Se tivéssemos que colocar as espécies Cu, Zn, $Cu^{2+}(aq)$ e $Zn^{2+}(aq)$ em contato uma com a outra, ocorreria a reação de oxidação-redução (redox) $Zn + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Cu + Zn^{2+}(aq)$. Na célula de Daniell, as partes de oxidação e redução dessa reação ocorrem em diferentes locais conectados por um fio através do qual os elétrons são forçados a fluir. A separação das meias-reações de oxidação e redução permite que a energia química da reação seja convertida em energia elétrica.

Definimos o **anodo** como o eletrodo no qual ocorre a oxidação, e o **catodo** como o eletrodo no qual ocorre a redução. Na célula de Daniell, o Zn é o anodo.

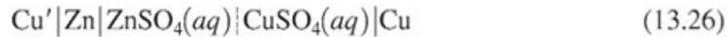
A condição de circuito aberto (Fig. 13.7*a*) da célula de Daniell não é uma situação estável. A difusão lenta do Cu^{2+} para dentro da solução de $ZnSO_4$ por fim permitirá que os íons Cu^{2+} entrem em contato com o eletrodo de Zn, fazendo com que a reação redox espontânea $Cu^{2+}(aq) + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}(aq)$ ocorra diretamente, sem fluxo de elétrons através de um fio. Isso destruirá a célula. Por essa razão, a célula de Daniell não pode ser deixada em circuito aberto. Ao invés disso, é mantido um resistor conectado entre os terminais. Observe na Fig. 13.7*b* que, assim que a célula opera, o campo elétrico na solução força os íons Cu^{2+} para longe da solução de $ZnSO_4$, evitando que eles cheguem ao eletrodo de Zn. Muitas células galvânicas modernas (baterias) podem ter meias-reações que envolvem sais insolúveis (veja a Seção 13.10). Isso permite que a célula seja armazenada nas prateleiras em circuito aberto.

Diagramas das Células e Convenções da IUPAC

Uma célula galvânica é representada por um **diagrama** em que são empregadas as seguintes convenções. Uma linha vertical indica uma fronteira de fase. A fronteira de fase entre dois

líquidos miscíveis é indicada por uma linha vertical tracejada ou pontilhada. Duas espécies presentes na mesma fase são separadas por uma vírgula.

O diagrama da célula de Daniell (Fig. 13.7) é

$$Cu'|Zn|ZnSO_4(aq)\vdots CuSO_4(aq)|Cu \tag{13.26}$$

(O terminal de Cu″ e o eletrodo de cobre formam uma fase simples.) O terminal de Cu′ é frequentemente omitido do diagrama da célula. Para maior clareza, as molalidades de $ZnSO_4$ e $CuSO_4$ podem ser fornecidas no diagrama.

As convenções da IUPAC vistas a seguir definem a fem da célula e a reação da célula para um dado diagrama de célula:

(A) A **fem da célula** $\mathscr{E}$ é definida como

$$\mathscr{E} \equiv \phi_R - \phi_L \tag{13.27*}$$

em que ϕ_R e ϕ_L são os potenciais elétricos em circuito aberto dos terminais do lado direito e lado esquerdo, respectivamente, do diagrama da célula. "Direito" e "esquerdo" não têm nada a ver com a disposição física da célula na bancada do laboratório.

(B) A **reação da célula** é definida como envolvendo oxidação no eletrodo no lado esquerdo do diagrama da célula e redução no eletrodo da direita.

Para o diagrama da célula (13.26), a Convenção A dá $\mathscr{E} = \phi(\text{Cu}) - \phi(\text{Cu}')$. Vimos anteriormente que $\phi(\text{Cu})$ é maior que $\phi(\text{Cu}')$, de forma que $\mathscr{E}$ para (13.26) é positivo. Para molalidades do $CuSO_4$ e $ZnSO_4$ próximas de 1 mol/kg, o experimento dá $\mathscr{E}_{(13.26)} = 1{,}1$ V. Para (13.26), a Convenção B dá a meia-reação no eletrodo à esquerda na forma de $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ e, no eletrodo à direita, na forma de $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$. A reação global para (13.26) é $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ (que é a reação espontânea da célula quando a célula de Daniell está conectada a um circuito − Fig. 13.7*b*).

Suponha que tivéssemos escrito o diagrama da célula na forma de

$$Cu|CuSO_4(aq)\vdots ZnSO_4(aq)|Zn|Cu' \tag{13.28}$$

Então, a Convenção A dá $\mathscr{E}_{(13.28)} = \phi(\text{Cu}') - \phi(\text{Cu})$. Como $\phi(\text{Cu}) > \phi(\text{Cu}')$, a fem para esse diagrama é negativa: $\mathscr{E}_{(13.28)} = -1{,}1$ V. A Convenção B dá as meias-reações para (13.28) como $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ e $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$. A reação global para (13.28) é $Zn^{2+} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{2+}$, que é o inverso da reação da célula de Daniell.

Uma fem positiva para um diagrama de célula significa que a reação da célula correspondente a esse diagrama terá ocorrência espontânea quando a célula estiver conectada a um circuito. Isto se dá porque a oxidação (perda de elétrons) no eletrodo da esquerda envia elétrons que fluem para fora desse eletrodo para o eletrodo da direita, e os elétrons fluem espontaneamente do ϕ baixo para o ϕ alto; portanto, $\phi_R > \phi_L$ e $\mathscr{E} > 0$.

Medição da Fem da Célula

A fem de uma célula galvânica pode ser medida com exatidão usando-se um *potenciômetro* (Fig. 13.8). Neste caso, a fem $\mathscr{E}_X$ da célula X é balanceada por uma diferença de potencial oposta $\Delta\phi_{\text{oposta}}$ de forma a tornar zero a corrente através da célula. A medição de $\Delta\phi_{\text{oposta}}$ dá $\mathscr{E}_X$.

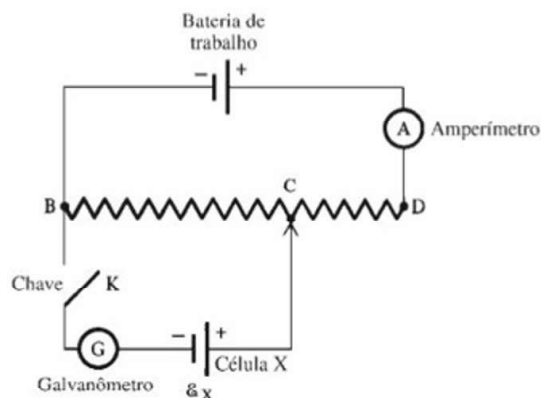



Figura 13.8
Um potenciômetro.

O resistor entre B e D é um fio uniforme de resistência total R. O ponto de contato C é ajustado até o galvanômetro G não mostrar qualquer deflexão quando a chave K está fechada, indicando que a corrente atravessando a célula X é nula. Quando nenhuma corrente flui pela célula, quando a chave está fechada, o terminal negativo da célula está no mesmo potencial que o ponto B, e o terminal positivo da célula está no mesmo potencial que o ponto C. Sendo assim, quando é atingido o equilíbrio a queda de potencial através do resistor CB é igual à queda de potencial de corrente nula pelos terminais da célula, o que é a fem da célula $\mathscr{E}_X$. A lei de Ohm (15.54) dá $\mathscr{E}_X = |\Delta\phi_{\text{oposta}}| = IR_X$, em que I é a corrente na parte superior do circuito e R_X é a resistência do fio entre B e C; temos $R_X = (\overline{BC}/\overline{BD})R$. A medição de I e R_X possibilita a determinação de $\mathscr{E}_X$.

Na prática, o circuito é balanceado duas vezes: uma vez com a célula X e uma vez com a célula-padrão S de fem $\mathscr{E}_S$, conhecida com exatidão, no lugar de X. Sejam R_S e R_X as resistências necessárias para equilibrar $\mathscr{E}_S$ e $\mathscr{E}_X$. Então, $\mathscr{E}_S = IR_S$ e $\mathscr{E}_X = IR_X$. (Como não há nenhuma corrente fluindo por S ou X, a corrente I fica inalterada quando a célula é trocada.) Temos $\mathscr{E}_X/\mathscr{E}_S = R_X/R_S$, que possibilita a determinação de $\mathscr{E}_X$.

Quando o potenciômetro da Fig. 13.8 está apenas infinitesimalmente fora de equilíbrio, flui uma corrente infinitesimal pela célula X. O equilíbrio é mantido na fronteira de cada fase na célula e a reação da célula ocorre reversivelmente. A velocidade da reação reversível da célula é infinitesimal, e leva um tempo infinito para que a reação ocorra em uma extensão finita. Quando uma corrente não infinitesimal é debitada da célula, como na Fig. 13.7*b*, a reação da célula ocorre de forma irreversível.

Os potenciômetros tornaram-se obsoletos devido aos voltímetros digitais eletrônicos, que são capazes de medir a fem das células debitando uma corrente insignificante.

Células Eletrolíticas

Em uma célula galvânica, uma reação química produz um fluxo de corrente elétrica; a energia química é convertida em energia elétrica. Em uma **célula eletrolítica**, um fluxo de corrente produz uma reação química; a energia elétrica de uma fonte externa é convertida em energia química.

Figura 13.9

Uma célula eletrolítica. Os elétrons fluem da fonte de fem para o eletrodo da direita, no qual uma redução produz H_2.

A Fig. 13.9 mostra uma célula eletrolítica. São fixados dois eletrodos de Pt aos terminais de uma fonte de fem (por exemplo, uma célula galvânica ou um gerador de CC). Os eletrodos de Pt ficam mergulhados em uma solução aquosa de NaOH. Os elétrons fluem para o eletrodo de Pt negativo vindos da fonte de fem, e é liberado H_2 nesse eletrodo: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$. No eletrodo positivo, é liberado O_2: $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$. Duplicando a primeira meia-reação e somando-a à segunda, obtemos a reação de eletrólise global $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$.

As mesmas definições de anodo e catodo são utilizadas para células eletrolíticas e para células galvânicas. Portanto, o catodo da Fig. 13.9 é o eletrodo negativo. Em uma célula galvânica, o catodo é o eletrodo positivo.

Os elementos Al, Na e F_2 são comercialmente preparados pela eletrólise do Al_2O_3 fundido, NaCl fundido e HF líquido. A eletrólise também é usada para depositar um metal sobre outro.

O termo **célula eletroquímica** indica ou uma célula galvânica ou uma eletrolítica. As células galvânicas e eletrolíticas são bastante diferentes uma da outra, e este capítulo trata principalmente das células galvânicas.

13.5 TIPOS DE ELETRODOS REVERSÍVEIS

A termodinâmica de equilíbrio aplica-se apenas a processos reversíveis. Para aplicar a termodinâmica às células galvânicas (Seção 13.6), precisamos que a célula seja reversível. Considere uma célula com sua fem balanceada em um potenciômetro (Fig. 13.8). Se a célula é reversível, os processos que ocorrem na célula quando o ponto de contato C é movido ligeiramente para a direita devem ser o inverso dos processos que ocorrem quando C é deslocado ligeiramente à esquerda.

Para a célula de Daniell, quando C é movido ligeiramente para a esquerda, a queda de potencial em BC fica ligeiramente menor que a fem da célula, e a célula funciona como uma célula galvânica com Zn entrando na solução na forma de Zn^{2+}, no eletrodo de zinco, e o Cu^{2+}

se depositando na forma de cobre, no eletrodo de cobre. Quando C é movido ligeiramente para a direita, a fem externamente aplicada fica ligeiramente maior que a fem da célula de Daniell, de modo que a direção do fluxo da corrente que passa pela célula é invertida. Então, a célula funciona como uma célula eletrolítica, com o Zn sendo depositado no eletrodo de zinco e o cobre entrando na solução no eletrodo de cobre. Dessa maneira, as reações dos eletrodos são invertidas.

Apesar disso, a célula de Daniell não é reversível. A irreversibilidade surge na junção líquida. (Uma **junção líquida** é a interface entre duas soluções eletrolíticas miscíveis.) Quando a célula de Daniell funciona como uma célula galvânica, os íons Zn^{2+} deslocam-se para a solução de $CuSO_4$ (Fig. 13.7*b*). No entanto, quando a fem da célula é excedida por uma fem externa que inverte a direção da corrente, a inversão da corrente na solução significa que os íons Cu^{2+} se deslocarão para a solução de $ZnSO_4$. Como esses processos na junção líquida não são o inverso um do outro, a célula é irreversível.

Para ter reversibilidade em um eletrodo, todos os reagentes e produtos da meia-reação do eletrodo têm de estar presentes no eletrodo. Por exemplo, se tivéssemos uma célula em que um dos eletrodos era Zn mergulhado em uma solução aquosa de NaCl, então quando os elétrons se movessem para fora desse eletrodo a meia-reação seria $Zn \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$, ao passo que quando o ponto de contato no fio do potenciômetro se movesse na direção oposta e os elétrons se deslocassem para o interior do eletrodo de Zn, a meia-reação seria $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-(aq)$, uma vez que não haveria qualquer Zn^{2+} para se depositar a partir da solução. A reversibilidade requer a presença de Zn^{2+} na solução em torno do eletrodo de Zn.

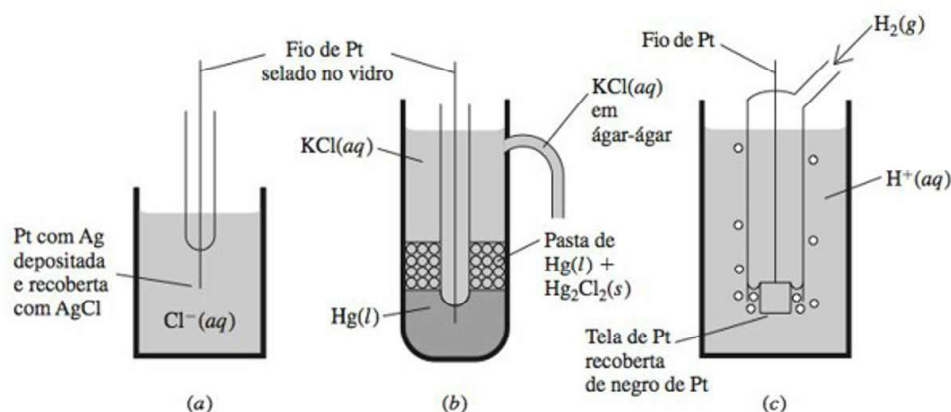
Os tipos principais de eletrodos reversíveis (meias-células) são

1. **Eletrodos de metal-íon do metal**. Neste caso, um metal M está em equilíbrio eletroquímico com uma solução que contém íons do metal M^{z+}. A meia-reação é $M^{z+} + z_+e^- \rightleftharpoons M$. Os exemplos incluem $Cu^{2+}|Cu$, $Hg_2^{2+}|Hg$, $Ag^+|Ag$, $Pb^{2+}|Pb$ e $Zn^{2+}|Zn$. Não podem ser empregados metais que reagem com o solvente. Os metais do grupo 1 e a maioria dos do grupo 2 (Na, Ca,...) reagem com a água; o zinco reage com soluções ácidas aquosas. Para certos metais, tem-se que utilizar N_2 para remover o ar da célula para evitar a oxidação do metal pelo O_2 dissolvido.
2. **Eletrodos de amálgama**. Um *amálgama* é uma solução de um metal em Hg líquido. Em um eletrodo de amálgama, um amálgama do metal M está em equilíbrio com uma solução que contém íons M^{z+}. O mercúrio não participa da reação do eletrodo, que é $M^{z+}(sol.) + z_+e^- \rightleftharpoons M(Hg)$, em que M(Hg) indica M dissolvido em Hg. Metais ativos como o Na ou Ca podem ser empregados em um eletrodo de amálgama.
3. **Eletrodos redox**. Todo eletrodo envolve uma meia-reação de oxidação-redução. No entanto, o termo "eletrodo redox" tem o costume de se referir apenas a um eletrodo cuja meia-reação redox é entre duas espécies presentes na mesma solução. O metal que fica mergulhado nessa solução serve apenas para suprir ou aceitar elétrons. Por exemplo, um fio de Pt mergulhado em uma solução que contém Fe^{2+} ou Fe^{3+} é um eletrodo redox, cuja meia-reação é $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$. O diagrama da meia-célula é $Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}$. Um outro exemplo é $Pt|MnO_4^-, Mn^{2+}$.
4. **Eletrodos de metal-sal insolúvel**. Neste caso, um metal M fica em contato com um de seus sais $M_{\nu+}X_{\nu-}$ pouco solúvel e com uma solução que é saturada com $M_{\nu+}X_{\nu-}$ e que contém um sal solúvel ou um ácido com o ânion X^{z-}.

Por exemplo, o **eletrodo de prata-cloreto de prata** (Fig. 13.10*a*) consiste em metal Ag, AgCl sólido e uma solução que contém íons Cl^- (provenientes de, por exemplo, KCl ou HCl), e é saturada com AgCl. Há três fases presentes, e o eletrodo geralmente é simbolizado por $Ag|AgCl(s)|Cl^-(aq)$. Uma das maneiras de preparar esse eletrodo é por eletrodeposição de uma camada de Ag sobre um pedaço de Pt, seguida de conversão eletrolítica de parte da Ag em AgCl. A Ag está em equilíbrio eletroquímico com o Ag^+ na solução: $Ag \rightleftharpoons Ag^+(aq) + e^-$. Uma vez que a solução está saturada com AgCl, qualquer Ag^+ adicionado à solução reage como segue: $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons AgCl(s)$. A meia-reação líquida do eletrodo é a soma dessas duas reações:

$$Ag(s) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s) + e^- \qquad (13.29)$$

Figura 13.10

(*a*) O eletrodo de Ag-AgCl. (*b*) O eletrodo de calomelano. (*c*) O eletrodo de hidrogênio.

O *eletrodo de calomelano* (Fig. 13.10*b*) é $Hg|Hg_2Cl_2(s)|KCl(aq)$. A meia-reação é $2Hg + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(s) + 2e^-$, que é a soma de $2Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2e^-$ e $Hg_2^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(s)$. (O calomelano é o Hg_2Cl_2.) Quando a solução está saturada de KCl, temos o *eletrodo de calomelano saturado*.

Os diagramas para as meias-células de metal-sal insolúvel podem ser confusos. Nesse sentido, o diagrama $Hg|Hg_2Cl_2(s)|KCl(aq)$ pode parecer sugerir que o Hg não está em contato com a solução aquosa, quando, de fato, todas as três fases estão em contato uma com a outra.

5. **Eletrodos gasosos**. Neste caso, um gás está em equilíbrio com os íons em solução. Por exemplo, o **eletrodo de hidrogênio** é $Pt|H_2(g)|H^+(aq)$, e sua meia-reação é

$$H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + 2e^- \qquad (13.30)$$

O H_2 é borbulhado sobre a Pt, que fica mergulhada em uma solução ácida (Fig. 13.10*c*). A Pt contém um revestimento de partículas de Pt coloidais eletroliticamente depositadas (*negro de platina*), as quais catalisam as reações direta e inversa em (13.30), possibilitando o rápido estabelecimento do equilíbrio. O gás H_2 é quimissorvido (Seção 16.18) na forma de átomos de H na platina: $H_2(g) \rightleftharpoons 2H(Pt) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + 2e^-(Pt)$.

O *eletrodo de cloro* é $Pt|Cl_2(g)|Cl^-(aq)$ com a meia-reação $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$. Um eletrodo de oxigênio reversível é extremamente difícil de preparar, devido à formação de uma camada de óxido sobre o metal e outros problemas.

6. **Eletrodos não gasosos e não metálicos**. Os exemplos mais importantes são os eletrodos de bromo e iodo: $Pt|Br_2(l)|Br^-(aq)$ e $Pt|I_2(s)|I^-(aq)$. Nesses eletrodos, a solução fica saturada com Br_2 ou I_2 dissolvido.
7. **Eletrodos de membrana**. Esses eletrodos são definidos e discutidos na Seção 13.11.

Uma célula galvânica formada a partir de meias-células que têm soluções eletrolíticas diferentes contém uma junção líquida na qual essas soluções se encontram e, portanto, é irreversível. Um exemplo é a célula de Daniell (13.26). Se tentássemos evitar essa irreversibilidade colocando as barras de cobre e zinco mergulhadas em uma solução comum que tivesse tanto $CuSO_4$ quanto $ZnSO_4$, os íons Cu^{2+} reagiriam com a barra de Zn e a tentativa falharia.

Uma célula galvânica reversível exige que duas meias-células empreguem a mesma solução eletrolítica. Um exemplo é a célula

$$Pt|H_2(g)|HCl(aq)|AgCl(s)|Ag|Pt' \qquad (13.31)$$

constituída de um eletrodo de hidrogênio e um eletrodo de Ag—AgCl, cada um mergulhado na mesma solução de HCl. Uma vantagem dos eletrodos de metal–sal insolúvel é que eles podem ser utilizados para fazer células sem junções líquidas.

Eletrodos Impressos

Eletrodos descartáveis baratos podem ser produzidos pela impressão de uma "tinta" feita de material adequado sobre uma tira auxiliar de material polimérico ou cerâmico. Tinta que contém grafita produz um eletrodo de grafita. Tinta contendo Ag e AgCl produz um eletrodo de prata–cloreto de prata. Os portadores de diabetes testam o nível de glicose em seu san-

gue colocando uma gota de sangue sobre uma tira de teste, que é inserida em um medidor portátil. Um dos tipos de medidor de glicose considera uma tira de teste que contém dois eletrodos impressos e a enzima glicose oxidase, que é específica para a oxidação da glicose. A oxidação da glicose e as reações subsequentes levam a um fluxo de corrente cujo valor é proporcional à concentração da glicose.

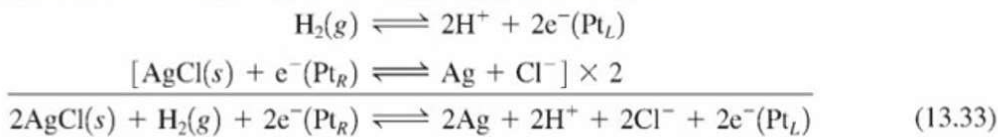
O monitor de glicose é um exemplo de um **biossensor**, que é um dispositivo que contém um material biológico (por exemplo, uma enzima, um anticorpo, uma célula, um tecido) que interage com a substância em teste (chamada de *substrato* ou *analito*). O resultado dessa interação é, então, convertido ("transduzido") em um sinal físico mensurável (por exemplo, um fluxo de corrente ou uma diferença de potencial elétrico), cujo valor seja proporcional à concentração do substrato. O "bananatrodo", um eletrodo que contém uma fatia de banana ou banana misturada com grafita, é um biossensor que detecta a dopamina dos neutransmissores. Veja B. Eggins, *Biosensors*, Wiley-Teubner, 1996.

13.6 TERMODINÂMICA DAS CÉLULAS GALVÂNICAS

Nesta seção usamos a termodinâmica para relacionar a fem (a diferença de potencial de circuito aberto entre os terminais) de uma célula galvânica reversível aos potenciais químicos das espécies presentes na reação da célula. Considere essa célula com seus terminais em circuito aberto. Por exemplo, a célula poderia ser

$$\mathrm{Pt}_L|\mathrm{H_2}(g)|\mathrm{HCl}(aq)|\mathrm{AgCl}(s)|\mathrm{Ag}|\mathrm{Pt}_R \tag{13.32}$$

em que os subscritos L e R indicam os terminais esquerdo e direito. As convenções da IUPAC (Seção 13.4) dão as meias-reações e reação global na forma de

$$\begin{aligned} \mathrm{H_2}(g) &\rightleftharpoons 2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e^-}(\mathrm{Pt}_L) \\ [\mathrm{AgCl}(s) + \mathrm{e^-}(\mathrm{Pt}_R) &\rightleftharpoons \mathrm{Ag} + \mathrm{Cl^-}] \times 2 \\ \hline 2\mathrm{AgCl}(s) + \mathrm{H_2}(g) + 2\mathrm{e^-}(\mathrm{Pt}_R) &\rightleftharpoons 2\mathrm{Ag} + 2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{Cl^-} + 2\mathrm{e^-}(\mathrm{Pt}_L) \end{aligned} \tag{13.33}$$

Como os terminais estão em circuito aberto, o fluxo de elétrons da Pt_L para a Pt_R não pode ocorrer. Portanto, os elétrons foram incluídos na reação global. Chamamos (13.33) de **reação eletroquímica** da célula para distingui-la da **reação química** da célula, que é

$$2\mathrm{AgCl}(s) + \mathrm{H_2}(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{Ag} + 2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{Cl^-} \tag{13.34}$$

Equilíbrio Eletroquímico em uma Célula Galvânica

Quando uma célula reversível em circuito aberto é montada a partir de suas fases, são transferidas minúsculas quantidades de carga entre as fases, até ser atingido o equilíbrio eletroquímico. Na célula de Daniell em circuito aberto da Fig. 13.7*a*, o equilíbrio eletroquímico existe entre o eletrodo de Zn e a solução de $\mathrm{ZnSO_4}$, entre o eletrodo de cobre e a solução de $\mathrm{CuSO_4}$, e entre o terminal de Cu′ e o eletrodo de Zn. No entanto, a junção líquida introduz irreversibilidade (conforme observado na Seção 13.5), e não existe equilíbrio eletroquímico entre as duas soluções. Na célula reversível (13.32) não há qualquer junção líquida, e todas as fases adjacentes estão em equilíbrio eletroquímico.

Primeiramente consideramos células galvânicas reversíveis. Quando as fases da célula reversível em circuito aberto (13.32) são colocadas juntas, ocorrem as duas meias-reações até ser atingido o equilíbrio eletroquímico, e a reação eletroquímica global (13.33) fica em equilíbrio. A condição de equilíbrio em um sistema eletroquímico fechado é $\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$ [Eq. (13.21)], no qual os $\tilde{\mu}_i$ são os potenciais eletroquímicos, os ν_i são os números estequiométricos e o somatório se estende sobre todas as espécies na reação eletroquímica; esta é a condição de equilíbrio para qualquer célula galvânica reversível em circuito aberto. Escrevemos o somatório $\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i$ na forma de um somatório sobre os elétrons mais um somatório sobre todas as outras espécies:

$$0 = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = \sum_{\mathrm{e}} \nu(\mathrm{e^-})\tilde{\mu}(\mathrm{e^-}) + {\sum_i}' \nu_i \tilde{\mu}_i \tag{13.35}$$

no qual o primo sobre o segundo somatório indica que ele não inclui elétrons. Por exemplo, para a reação da célula (13.33)

$$\sum_{e} \nu(e^-)\tilde{\mu}(e^-) = -2\tilde{\mu}[e^-(Pt_R)] + 2\tilde{\mu}[e^-(Pt_L)] \qquad (13.36)$$

$$\sum_{i}{}' \nu_i\tilde{\mu}_i = -2\tilde{\mu}(AgCl) - \tilde{\mu}(H_2) + 2\tilde{\mu}(Ag) + 2\tilde{\mu}(H^+) + 2\tilde{\mu}(Cl^-)$$

em que $\tilde{\mu}[e^-(Pt_R)]$ é o potencial eletroquímico dos elétrons no terminal de Pt_R.

Sejam T_R e T_L os terminais direito e esquerdo da célula. Seja n o **número de carga** (ou **número de elétrons) da reação da célula**, definido como o número de elétrons transferidos para a reação eletroquímica da célula conforme escrita. Por exemplo, n é 2 para a reação da célula (13.33). O número de carga n é um número positivo adimensional. O somatório sobre os elétrons em (13.35) pode ser escrito na forma de [veja (13.36)]

$$\sum_{e} \nu(e^-)\tilde{\mu}(e^-) = -n\tilde{\mu}[e^-(T_R)] + n\tilde{\mu}[e^-(T_L)] \qquad (13.37)$$

Pelas convenções da IUPAC, ocorre oxidação (perda de elétrons) em T_L; então, $e^-(T_L)$ aparece do lado direito da reação eletroquímica da célula, conforme em (13.33), e $e^-(T_L)$ tem um número estequiométrico positivo: $\nu[e^-(T_L)] = +n$, conforme em (13.37).

O emprego de $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_iF\phi^\alpha$ [Eq. (13.19)] com $i = e^-$ e $z_i = -1$ dá para (13.37)

$$\sum_{e} \nu(e^-)\tilde{\mu}(e^-) = n\mu[e^-(T_L)] - n\mu[e^-(T_R)] + nF(\phi_R - \phi_L)$$

em que ϕ_R e ϕ_L são os potenciais dos terminais direito e esquerdo. Os potenciais químicos μ_i dependem de T, de P e da composição, e os terminais têm as mesmas T, P e composição. Portanto, os potenciais químicos dos elétrons nos terminais são iguais: $\mu[e^-(T_L)] = \mu[e^-(T_R)]$. Agora temos

$$\sum_{e} \nu(e^-)\tilde{\mu}(e^-) = nF(\phi_R - \phi_L) = nF\mathscr{E} \qquad (13.38)$$

na qual foi aplicada a definição da fem da célula $\mathscr{E} \equiv \phi_R - \phi_L$.

Como a célula é reversível, não existem quaisquer junções líquidas e todos os íons da reação da célula ocorrem na mesma fase, a saber, a fase que é um condutor iônico (uma solução eletrolítica, um sal fundido etc.). Na dedução da Eq. (13.24), provamos que $\sum_j \nu_j\tilde{\mu}_j = \sum_j \nu_j\mu_j$, quando todas as espécies com carga no somatório ocorrem na mesma fase. Essa condição se mantém válida para o somatório $\sum_i' \nu_i\tilde{\mu}_i$ no lado direito de (13.35), então $\sum_i' \nu_i\tilde{\mu}_i = \sum_i' \nu_i\tilde{\mu}_i$. A substituição dessa relação e de (13.38) em (13.35) dá

$$\sum_{i}{}' \nu_i\mu_i = -nF\mathscr{E} \qquad \text{célula reversível} \qquad (13.39)$$

A Eq. (13.39) relaciona a fem da célula aos potenciais químicos das espécies na reação química da célula. Por exemplo, para a célula (13.32) com reação química (13.34), temos $-2\mu(AgCl) - \mu(H_2) + 2\mu(Ag) + 2\mu(H^+) + 2\mu(Cl^-) = -2F\mathscr{E}$.

A grandeza $\sum_i' \nu_i\tilde{\mu}_i$ é chamada de ΔG em muitos textos e (13.39) é escrita na forma de $\Delta G = -nF\mathscr{E}$. No entanto, conforme observamos na Seção 11.9, o símbolo ΔG tem diversos significados. Uma designação melhor para esse somatório é $(\partial G/\partial\xi)_{T,P}$ [Eq. (11.34)], no qual G é a energia de Gibbs da espécie na reação química da célula.

A Equação de Nernst

Agora expressamos os potenciais químicos em (13.39) em termos de atividades. A definição da atividade a_i da espécie i dá $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ [Eq. (11.2)], na qual μ_i° é o potencial químico de i em seu estado-padrão escolhido. Executando as mesmas manipulações empregadas na dedução de (6.14) e (11.4), temos

$$\sum_{i}{}' \nu_i\mu_i = \sum_{i}{}' \nu_i\mu_i^\circ + RT \sum_{i}{}' \nu_i \ln a_i = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\prod_{i}{}' (a_i)^{\nu_i} \right] \qquad (13.40)$$

na qual $\Delta G^\circ \equiv \sum_i' \nu_i\mu_i^\circ$ é a variação da energia de Gibbs molar padrão [Eq. (11.5)] para a reação química da célula. A substituição de (13.40) em (13.39) dá

$$\mathscr{E} = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF}\ln\left[\prod_i{}'(a_i)^{\nu_i}\right] \qquad (13.41)$$

Se todas as espécies químicas estivessem em seus estados-padrão, segue de $\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln a_i$ que todas as atividades seriam iguais a 1. A partir de (13.41), a fem da célula, então, seria igual a $-\Delta G^\circ/nF$. Assim, $-\Delta G^\circ/nF$ é chamado de **fem-padrão** $\mathscr{E}^\circ$ da célula (ou de *potencial-padrão* da reação química da célula). Temos $\mathscr{E}^\circ \equiv -\Delta G^\circ/nF$ e

$$\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ \qquad \textbf{(13.42)*}$$

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - \frac{RT}{nF}\ln\left[\prod_i{}'(a_i)^{\nu_i}\right] = \mathscr{E}^\circ - \frac{RT}{nF}\ln Q \text{ célula reversível} \qquad \textbf{(13.43)*}$$

No **quociente de reação** (ou **quociente de atividade**) $Q \equiv \Pi_i'(a_i)^{\nu_i}$, o produtório estende-se sobre todas as espécies na reação química da célula, porém não inclui elétrons. A **equação de Nernst** (13.43) relaciona a fem $\mathscr{E}$ da célula com as atividades a_i das substâncias presentes na reação química da célula e com o potencial-padrão $\mathscr{E}^\circ$ da reação; $\mathscr{E}^\circ$ está relacionado a ΔG° da reação química da célula [Eq. (13.42)].

As Eqs. (13.40) a (13.43) são ambíguas pelo fato de a escala para atividades dos solutos não ter sido especificada. As atividades a_i e os potenciais químicos no estado-padrão μ_i° diferem nas escalas de molalidade e de concentração molar (Seção 10.4). Para células eletroquímicas, a escala de molalidade é mais frequentemente utilizada para solutos em solução aquosa. *Todas as atividades em solução aquosa e coeficientes de atividade no presente capítulo estão na escala de molalidade.* (Em soluções aquosas diluídas, as atividades nas escalas de molalidade e de concentração molar $a_{m,i}$ e $a_{c,i}$ são praticamente iguais, conforme mostra o Probl. 10.23.)

O produtório $\Pi_i'(a_i)^{\nu_i}$ na equação de Nernst (13.43) em geral não é igual à constante de equilíbrio químico usual, K°, que aparece em (11.6). Muito embora seja verdade que uma célula reversível em um circuito aberto esteja em equilíbrio, esse equilíbrio é um equilíbrio *eletroquímico*, e a reação eletroquímica da célula [por exemplo, (13.33)] envolve transferência de elétrons entre as fases que diferem em potencial elétrico. As atividades em (13.43) são iguais a quaisquer valores que sejam empregados quando a célula é montada, uma vez que a obtenção do equilíbrio eletroquímico entre fases envolve variações insignificantes de concentrações.

Vamos reescrever a equação de Nernst em termos da constante de equilíbrio químico K°. As Eqs. (13.42) e (11.4) dão $\mathscr{E}^\circ = -\Delta G^\circ/nF = (RT\ln K^\circ)/nF$. A Eq. (13.43) fica, então, $\mathscr{E} = (RT\ln K^\circ)/nF - (RT\ln Q)/nF$, ou

$$\mathscr{E} = \frac{RT}{nF}\ln\frac{K^\circ}{Q} \qquad (13.44)$$

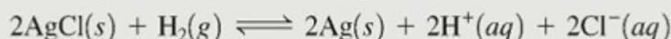
Quando Q é igual a K°, a fem da célula é zero. Quanto maior o afastamento de Q em relação a K°, maior o valor da fem.

Admita que o diagrama da célula seja escrito com o terminal que está ao potencial maior colocado à direita, de forma que $\mathscr{E} \equiv \phi_R - \phi_L$ seja positivo. De (13.44), $\mathscr{E}$ positivo significa que $Q < K^\circ$, na qual Q e K° são válidos para a reação correspondente ao diagrama de célula (oxidação no eletrodo esquerdo). Suponha que a célula esteja conectada a uma carga (como na Fig. 13.7*b*). Uma vez que $\mathscr{E}$ é positivo, a reação espontânea que ocorre é a mesma que a reação correspondente ao diagrama de célula, conforme observado após a Eq. (13.38). Isso significa que as quantidades de produtos na reação do diagrama de célula aumentam à medida que a célula funciona, o que aumenta Q. À medida que Q aumenta na direção de K°, a fem da célula diminui, chegando a zero quando Q se iguala a K°.

EXEMPLO 13.3 Fem da célula em termos de atividades

Use a equação de Nernst para expressar a fem da célula (13.32) em termos de atividades. Suponha que a pressão não seja muito diferente de 1 bar.

A reação química global da célula é dada pela Eq. (13.34) na forma de

$$2AgCl(s) + H_2(g) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2H^+(aq) + 2Cl^-(aq)$$

A equação de Nernst (13.43) dá

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}° - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[a(H^+)]^2[a(Cl^-)]^2[a(Ag)]^2}{[a(AgCl)]^2 a(H_2)}$$

A 1 bar ou próximo disso, as atividades dos sólidos puros Ag e AgCl são 1 (Seção 11.4). A Eq. (10.96) dá $a(H_2) = f(H_2)/P°$, na qual f é a fugacidade do H_2 e $P° \equiv 1$ bar. Para pressões próximas de 1 bar, podemos substituir $f(H_2)$ por $P(H_2)$ com erro insignificante (Probl. 13.18). Portanto,

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}° - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[a(H^+)]^2[a(Cl^-)]^2}{P(H_2)/P°} \tag{13.45}$$

Exercício

Para $Pt|Cl_2(g)|HCl(aq)|AgCl(s)|Ag(s)|Pt'$, a pressões que não são elevadas, expresse $\mathscr{E}$ em termos de atividades. [*Resposta*: $\mathscr{E} = \mathscr{E}° - (RT/2F) \ln [P(Cl_2)/P°$.]

Queremos expressar o produto de atividades do HCl $a(H^+)a(Cl^-)$ em (13.45) em termos de grandezas mensuráveis. Em vez de tratar diretamente com esse produto de atividades particular, vamos considerar o eletrólito forte geral $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$, para o qual ocorre o produto de atividades $(a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-}$, no qual a_+ e a_- são as atividades de cátion e ânion. Empregando $a_+ = \gamma_+ m_+/m°$ e $a_- = \gamma_- m_-/m°$ [Eq. (10.32)], temos

$$(a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-} = (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-} (m_+/m°)^{\nu_+}(m_-/m°)^{\nu_-}$$

As molalidades iônicas de $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ são $m_+ = \nu_+ m_i$ e $m_- = \nu_- m_i$, nas quais m_i é a molalidade estequiométrica do eletrólito [Eq. (10.48)], e temos

$$(a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-} = (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-} (\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-} (m_i/m°)^{\nu_+ + \nu_-} = (\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m°)^{\nu}$$

$$(a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-} = (\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m°)^{\nu} = (\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-} (\gamma_\pm m_i/m°)^{\nu_+ + \nu_-} \tag{13.46}$$

em que $\nu \equiv \nu_+ + \nu_-$, $(\gamma_\pm)^\nu = (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$ e $(\nu_\pm)^\nu \equiv (\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-}$ [Eqs. (10.45), (10.43), e (10.50)]. A Eq. (13.46) relaciona o produto de atividades do eletrólito $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ à sua molalidade estequiométrica m_i e seu coeficiente de atividade $\gamma_\pm$. [Outra dedução de (13.46) é dada no Probl. 13.22.]

Se o emparelhamento de íons (Seção 10.8) é explicitamente levado em conta então $\gamma_\pm$ em (13.46) é substituído por $\gamma_\pm^\dagger$, de acordo com a Eq. (10.76). Qualquer que seja o símbolo empregado, o coeficiente de atividade do eletrólito em (13.46) é o valor experimentalmente observado para $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$.

O eletrólito HCl tem $\nu_+ = \nu_- = 1$, e a Eq. (13.46) dá

$$a(H^+)a(Cl^-) = \gamma_\pm^2 (m/m°)^2 \tag{13.47}$$

em que m é a molalidade estequiométrica do HCl e $m° = 1$ mol/kg. Substituindo as atividades em (13.45), obtemos para a célula (13.32)

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}° - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\gamma_\pm m/m°)^4}{P(H_2)/P°} \tag{13.48}$$

Determinação de $\mathscr{E}°$

Como se determina $\mathscr{E}°$ na equação de Nernst (13.43)? Se todas as espécies químicas da célula estão em seus estados-padrão, então todos os a_i são 1 e o termo logarítmico em (13.43) se cancela, tornando $\mathscr{E}$ igual a $\mathscr{E}°$. No entanto, os estados-padrão na escala de molalidade dos solutos são estados fictícios, inatingíveis na realidade. Dessa maneira, geralmente é im-

possível preparar uma célula com todas as espécies em seus estados-padrão. Mesmo que as espécies não estejam em seus estados-padrão, ainda poderia acontecer que as atividades de todas as espécies na célula sejam 1, em cujo caso $\mathscr{E} = \mathscr{E}°$. Isto, no entanto, não é uma maneira prática de determinar $\mathscr{E}$, pois os coeficientes de atividade geralmente não são conhecidos com alta exatidão; não se consegue ter certeza de que $\gamma_{\pm}m_i = 1$ mol/kg para cada espécie da solução.

$\mathscr{E}°$ pode ser determinado a partir de $\Delta G° = -nF\mathscr{E}°$ [Eq. (13.42)], se as energias de Gibbs molares parciais em estado-padrão, μ_i°, da espécie na reação da célula são conhecidas.

$\mathscr{E}°$ pode ser determinado a partir de medições da fem na célula por um procedimento de extrapolação. Por exemplo, considere a célula (13.32), cuja fem é dada pela (13.48). Reescrevendo a (13.48), temos

$$\mathscr{E} + \frac{2RT}{F}\ln(m/m°) - \frac{RT}{2F}\ln[P(\mathrm{H_2})/P°] = \mathscr{E}° - \frac{2RT}{F}\ln\gamma_{\pm} \qquad (13.49)$$

Todas as grandezas no lado esquerdo de (13.49) são conhecidas. No limite, quando $m \to 0$, o coeficiente de atividade $\gamma_{\pm}$ tende a 1 e $\ln\gamma_{\pm}$ tende a 0. Portanto, a extrapolação do lado esquerdo para $m = 0$ dá $\mathscr{E}°$. A equação de Debye-Hückel (10.65) mostra que $\ln\gamma_{\pm}$ é proporcional a $m^{1/2}$ em soluções muito diluídas. Portanto, para molalidades muito baixas, uma representação gráfica do lado esquerdo de (13.49) em função de $m^{1/2}$ dá uma reta, cuja interseção em $m = 0$ é $\mathscr{E}°$ (Fig. 13.11).

Figura 13.11

Extrapolação para obter $\mathscr{E}°$ da célula (13.32) a 25°C. $\mathscr{E}_{\text{lhs}}$ é o valor do lado esquerdo da Eq. (13.49).

Células Galvânicas Irreversíveis

A dedução da equação de Nernst supôs a existência de equilíbrio termodinâmico, o que significa que a célula deve ser reversível. A fem dada pela equação de Nernst (13.43) é o somatório das diferenças de potencial nas fronteiras das fases de uma célula sem uma junção líquida. Quando a célula tem uma junção líquida, a fem da célula observada inclui a diferença de potencial adicional entre as duas soluções eletrolíticas. [Por exemplo, veja a Eq. (13.25).] Chamamos essa diferença de potencial adicional de **potencial da junção líquida** $\mathscr{E}_J$:

$$\mathscr{E}_J \equiv \phi_{\text{solução},R} - \phi_{\text{solução},L} \qquad (13.50)$$

em que $\phi_{\text{sol.},R}$ é o potencial da solução eletrolítica da meia-célula à direita do diagrama de célula. Por exemplo, para a célula de Daniell (13.26), $\mathscr{E}_J = \phi(\mathrm{CuSO_4}\ aq.) - \phi(\mathrm{ZnSO_4}\ aq.)$. A equação de Nernst dá os somatórios das diferenças de potencial em todas as interfaces, exceto na junção líquida. Dessa maneira, a fem $\mathscr{E}$ de uma célula com uma junção é igual a $\mathscr{E}_J + \mathscr{E}_{\text{Nernst}}$, em que $\mathscr{E}_{\text{Nernst}}$ é dada por (13.43). Portanto,

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_J + \mathscr{E}° - \frac{RT}{nF}\ln\left[\prod_i{}'(a_i)^{\nu_i}\right] \quad \text{célula com junção líquida.} \qquad (13.51)$$

[Para uma demonstração de (13.51) para a célula de Daniell, veja o Probl. 13.21.]

Os potenciais de junção são pequenos, mas não podem ser ignorados em um trabalho exato. Conectando as duas soluções eletrolíticas com uma ponte salina, o potencial de junção pode ser minimizado (mas não completamente eliminado). Uma **ponte salina** consiste em um gel (Seção 7.9) feito pela adição de ágar-ágar a uma solução aquosa de KCl concentrada. O gel permite a difusão de íons, mas elimina as correntes de convecção. Uma célula com uma ponte salina tem duas junções líquidas, e a soma de seus potenciais vem a ser bastante pequeno (veja a Seção 13.8). Uma ponte salina é simbolizada por duas linhas verticais (sólidas, pontilhadas ou tracejadas, de acordo com a vontade do autor). Sendo assim, o diagrama

$$\mathrm{Au}_L|\mathrm{Zn}|\mathrm{ZnSO_4}(aq)\,\vdots\vdots\,\mathrm{CuSO_4}(aq)|\mathrm{Cu}|\mathrm{Au}_R \qquad (13.52)$$

simboliza uma célula de Daniell com terminais de ouro e com uma ponte salina separando as duas soluções (Fig. 13.12).

A equação de Nernst (13.43) e sua modificação (13.51) dão a diferença de potencial em circuito aberto (fem) dos terminais da célula e fornecem também a diferença de potencial dos terminais quando a célula está balanceada em um potenciômetro. No entanto, essas equações não dão a diferença de potencial entre os terminais na situação altamente irreversível em que a célula está enviando uma corrente não infinitesimal através de um circuito. A diferença de

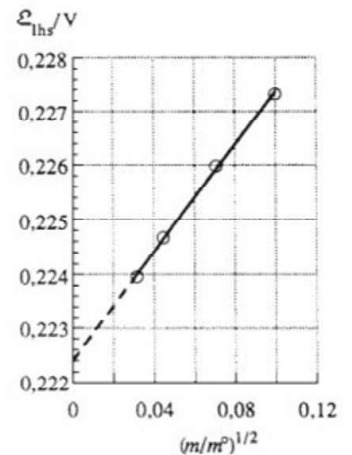
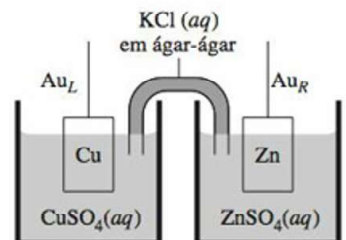



Figura 13.12

A célula de Daniell (13.52). Uma ponte salina liga as soluções.

potencial entre os terminais, quando flui uma corrente, pertence ao campo da cinética de eletrodos. Infelizmente, a equação de Nernst tem sido frequentemente empregada em situações irreversíveis, nas quais ela não tem aplicação.

Resumo

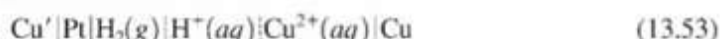
A reação *eletroquímica* de uma célula galvânica inclui a transferência de elétrons entre os terminais da célula, conforme (13.33); sua reação *química* omite os elétrons, conforme (13.34). A aplicação da condição de equilíbrio $\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$ à reação eletroquímica de uma célula em circuito aberto em equilíbrio eletroquímico dá a fem de uma célula galvânica reversível na forma de $\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - (RT/nF) \ln Q$. Nessa equação (a equação de Nernst), $\mathscr{E}^\circ \equiv -\Delta G^\circ/nF$, na qual n é o número de elétrons transferidos na reação eletroquímica da célula e $Q \equiv \Pi_i (a_i)^{\nu_i}$, em que a_i e ν_i são a atividade e o número estequiométrico da espécie i; o produtório se estende sobre todas as espécies na reação química da célula. ΔG° é a variação da energia de Gibbs molar padrão para a reação química da célula. O produto de atividades para os íons de um eletrólito forte (que ocorre na equação de Nernst para certas células) é dado por (13.46). O potencial-padrão $\mathscr{E}^\circ$ pode ser determinado por extrapolação até diluição infinita de uma expressão envolvendo valores medidos de $\mathscr{E}$ ou pode ser calculado se ΔG° é conhecido.

13.7 POTENCIAIS DE ELETRODO-PADRÃO

Na presente seção, o termo "eletrodo" é usado como sinônimo de "meia-célula".

Se temos 100 eletrodos diferentes, eles podem ser combinados para dar 100(99)/2 = 4950 diferentes células galvânicas. No entanto, determinar $\mathscr{E}^\circ$ para essas células requer bem menos que 4950 medições. Tudo que temos de fazer é escolher um dos eletrodos reversíveis como referência e medir $\mathscr{E}^\circ$ para as 99 células constituídas do eletrodo de referência e cada um dos eletrodos restantes. Veremos que esses 99 valores de $\mathscr{E}^\circ$ possibilitam o cálculo de todos os 4950 valores de $\mathscr{E}^\circ$.

O eletrodo de referência escolhido para trabalhar em soluções aquosas é o eletrodo de hidrogênio $Pt|H_2(g)|H^+(aq)$. O *potencial-padrão de uma reação de eletrodo* (abreviado como **potencial de eletrodo-padrão**) à temperatura T e pressão P é definido como sendo o potencial-padrão $\mathscr{E}^\circ$ para a célula a T e P que tem o eletrodo de hidrogênio à esquerda do seu diagrama e o eletrodo em questão à direita. Por exemplo, o potencial de eletrodo-padrão para o eletrodo de $Cu^{2+}|Cu$ é o $\mathscr{E}^\circ$ para a célula

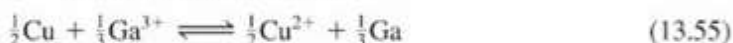
$$Cu'|Pt|H_2(g)|H^+(aq)\vdots Cu^{2+}(aq)|Cu \qquad (13.53)$$

que, a partir de (13.42), é igual a $-\Delta G^\circ/2F$ para a reação química $H_2(g) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow 2H^+(aq) + Cu$. O experimento dá $\mathscr{E}^\circ = 0{,}34$ V para essa célula a 25°C e 1 bar. Lembre-se de que os estados-padrão de espécies em solução envolvem uma pressão variável. A menos que especificado em contrário, fica subentendida uma pressão de 1 bar.

O potencial de eletrodo-padrão do eletrodo i é definido considerando uma célula com i do lado direito do diagrama de célula; pela convenção da IUPAC para diagrama de célula (Seção 13.4), a redução ocorre no eletrodo direito. Portanto, o potencial de eletrodo-padrão para o eletrodo i corresponde a uma reação química em que a redução ocorre no eletrodo i. *Todos os potenciais de eletrodo-padrão são potenciais de redução.*

Suponha que tenhamos medido os potenciais de eletrodo-padrão de todos os eletrodos de interesse. Agora queremos determinar $\mathscr{E}^\circ$ para uma célula constituída de quaisquer dois eletrodos. Por exemplo, poderíamos querer determinar o $\mathscr{E}^\circ$ da célula

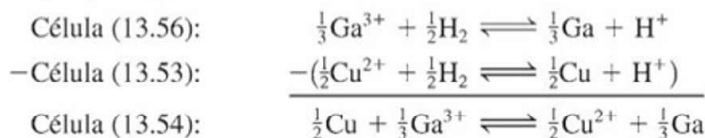
$$Cu|Cu^{2+}\vdots Ga^{3+}|Ga|Cu' \qquad (13.54)$$

Para simplificar a dedução, vamos escrever todas as reações e meias-reações da célula de forma a tornar o número de carga n da reação da célula igual a 1. Isto é certo, já que a diferença de potencial entre os dois terminais é independente da escolha dos coeficientes estequiométricos na reação da célula. Para a célula (13.54), as meias-reações são $\frac{1}{2}Cu \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cu^{2+} + e^-$ e $\frac{1}{3}Ga^{3+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{3}Ga$, e a reação de célula é

$$\tfrac{1}{2}Cu + \tfrac{1}{3}Ga^{3+} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}Cu^{2+} + \tfrac{1}{3}Ga \qquad (13.55)$$

Admita que $\mathscr{E}_R^\circ$ e $\mathscr{E}_L^\circ$ representam os potenciais de eletrodo- padrão dos eletrodos à direita e à esquerda de (13.54); isto é, $\mathscr{E}_R^\circ$ é o $\mathscr{E}^\circ$ para a célula

$$\mathrm{Ga}|\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2}(g)|\mathrm{H^+} \vdots \mathrm{Ga^{3+}}|\mathrm{Ga'} \quad (13.56)$$

e $\mathscr{E}_L^\circ$ é o $\mathscr{E}^\circ$ para (13.53). A reação química da célula (13.54) é a diferença entre as reações das células (13.56) e (13.53):

$$\begin{array}{rl} \text{Célula (13.56):} & \tfrac{1}{3}\mathrm{Ga^{3+}} + \tfrac{1}{2}\mathrm{H_2} \rightleftharpoons \tfrac{1}{3}\mathrm{Ga} + \mathrm{H^+} \\ -\text{Célula (13.53):} & -(\tfrac{1}{2}\mathrm{Cu^{2+}} + \tfrac{1}{2}\mathrm{H_2} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\mathrm{Cu} + \mathrm{H^+}) \\ \hline \text{Célula (13.54):} & \tfrac{1}{2}\mathrm{Cu} + \tfrac{1}{3}\mathrm{Ga^{3+}} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\mathrm{Cu^{2+}} + \tfrac{1}{3}\mathrm{Ga} \end{array}$$

Portanto, ΔG° para a reação da célula (13.54) é a diferença entre os ΔG° das células (13.56) e (13.53): $\Delta G^\circ_{(13.54)} = \Delta G^\circ_{(13.56)} - \Delta G^\circ_{(13.53)}$. O emprego de $\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ$ [Eq. (13.42)] com $n = 1$ dá $-F\mathscr{E}^\circ_{(13.54)} = -F\mathscr{E}^\circ_{(13.56)} + F\mathscr{E}^\circ_{(13.53)}$. A divisão por $-F$ dá $\mathscr{E}^\circ_{(13.54)} = \mathscr{E}^\circ_{(13.56)} - \mathscr{E}^\circ_{(13.53)}$, ou

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}_R^\circ - \mathscr{E}_L^\circ \quad \textbf{(13.57)*}$$

em que $\mathscr{E}_R^\circ$ e $\mathscr{E}_L^\circ$ são os potenciais de eletrodo-padrão das meias-células direita e esquerda de uma célula cuja fem padrão é $\mathscr{E}^\circ$. *Ambos, $\mathscr{E}_R^\circ$ e $\mathscr{E}_L^\circ$, em (13.57) são potenciais de redução.* Considerando que a reação de célula envolve oxidação no eletrodo esquerdo, $\mathscr{E}_L^\circ$ aparece com um sinal de menos na expressão (13.57) para $\mathscr{E}^\circ$ da reação da célula.

Muito embora uma célula particular tenha sido empregada para deduzir (13.57), o mesmo raciocínio mostra que é válido para qualquer célula. A Eq. (13.57) aplica-se a qualquer temperatura fixa e permite que $\mathscr{E}^\circ$ para qualquer célula seja determinado a partir de uma tabulação de potenciais de eletrodo-padrão à temperatura de interesse. A Tabela 13.1 enumera alguns potenciais de eletrodo-padrão em soluções aquosas a 25°C e 1 bar.

O potencial de eletrodo-padrão para o eletrodo de hidrogênio é zero, pois $\mathscr{E}^\circ$ é zero para a célula $\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2}|\mathrm{H^+}|\mathrm{H_2}|\mathrm{Pt}$. A reação para essa célula é $\mathrm{H_2} + 2\mathrm{H^+} \rightleftharpoons 2\mathrm{H^+} + \mathrm{H_2}$; esta reação tem claramente $\Delta G^\circ = 0 = -nF\mathscr{E}^\circ$, e $\mathscr{E}^\circ = 0$.

Como os potenciais de eletrodo-padrão são relativos ao eletrodo de hidrogênio, o qual envolve $\mathrm{H_2}(g)$, a mudança de 1982 da pressão-padrão de 1 atm para 1 bar afeta a maioria dos potenciais de eletrodo-padrão. Para um eletrodo que não envolve gases, observa-se que $\mathscr{E}^{\circ,\mathrm{bar}}_{298} = \mathscr{E}^{\circ,\mathrm{atm}}_{298} - 0{,}00017$ V.

EXEMPLO 13.4 $\mathscr{E}^\circ$ de uma célula

Para a célula $\mathrm{Cu}|\mathrm{Cu^{2+}}(aq)\mathrm{M}\mathrm{Ag^+}(aq)|\mathrm{Ag}|\mathrm{Cu'}$, escreva a reação de célula e use a Tabela 13.1 para determinar $\mathscr{E}^\circ$ a 25°C e 1 bar. Quando as atividades estão próximas de 1: que terminal fica em potencial maior? qual é a reação de célula espontânea? que eletrodo é o anodo para a reação espontânea? para qual eletrodo os elétrons fluem? É possível alterar as condições de forma que a reação espontânea seja o inverso da reação quando as atividades estão próximas de 1?

De acordo com as convenções da IUPAC (Seção 13.4), escrevemos a reação de célula com a oxidação ocorrendo no eletrodo esquerdo do diagrama de célula. Sendo assim, as meias-reações são $\mathrm{Cu}(s) \rightarrow \mathrm{Cu^{2+}}(aq) + 2e^-$ e $\mathrm{Ag^+}(aq) + e^- \rightarrow \mathrm{Ag}(s)$. Multiplicando a segunda meia-reação por 2 para balancear os elétrons, e somando-a à primeira, obtemos a reação da célula na forma de

$$\mathrm{Cu}(s) + 2\mathrm{Ag^+}(aq) \rightarrow \mathrm{Cu^{2+}}(aq) + 2\mathrm{Ag}(s)$$

A partir da (13.57) e da Tabela 13.1, $\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}_R^\circ - \mathscr{E}_L^\circ = 0{,}799\ \mathrm{V} - 0{,}339 = 0{,}460$ V. *Observe que mesmo que uma das meias-reações fosse multiplicada por 2, não multiplicamos seu potencial de redução por 2.* Quando as atividades estão próximas de 1, a equação de Nernst nos diz que a fem $\mathscr{E}$ está próxima de $\mathscr{E}^\circ$, que é positivo. Portanto, $\mathscr{E} = \phi_R - \phi_L > 0$ e o terminal direito Cu′ está no potencial maior. Uma vez que $\mathscr{E}$ é positivo, a reação do diagrama de célula precedente é a mesma que a reação espontânea,

conforme observado no parágrafo que segue a Eq. (13.28). O anodo é onde a oxidação ocorre e é o eletrodo de cobre, sendo a Ag o catodo. Os elétrons fluem para o eletrodo de Ag, onde reduzem os íons Ag^+. Para que o inverso da reação de célula precedente se torne a reação espontânea, precisamos tornar negativa a fem da célula. A equação de Nernst mostra que $\mathscr{E}$ contém o termo $-(RT/2F)\ln\{a(Cu^{2+})/[a(Ag^+)]^2\}$. Se tornarmos $[a(Ag^+)]^2$ muito menor que $a(Cu^{2+})$, esse termo ficará suficientemente negativo para tornar $\mathscr{E}$ negativo.

Exercício

Considere a Tabela 13.1 para determinar $\mathscr{E}^\circ_{298}$ para $3Cu(s) + 2Fe^{3+}(aq) \rightarrow 3Cu^{2+}(aq) + 2Fe(s)$. (*Resposta*: $-0,38$ V.)

TABELA 13.1

Potenciais de Eletrodo-Padrão em H_2O a 25°C e 1 bar

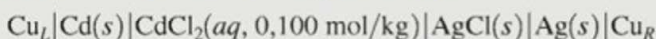
Reação de meia-célula	$\mathscr{E}^\circ$/V	Reação de meia-célula	$\mathscr{E}^\circ$/V
$K^+ + e^- \rightarrow K$	$-2,936$	$2D^+ + 2e^- \rightarrow D_2$	$-0,01$
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	$-2,868$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	$-2,714$	$AgBr(c) + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	0,073
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	$-2,360$	$AgCl(c) + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	0,2222
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	$-1,677$	$Hg_2Cl_2(c) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-$	0,2680
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$	$-0,828$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,339
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	$-0,762$	$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0,518
$Ga^{3+} + 3e^- \rightarrow Ga$	$-0,549$	$I_2(c) + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0,535
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	$-0,44$	$Hg_2SO_4(c) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	0,615
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	$-0,402$	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,771
$PbI_2(c) + 2e^- \rightarrow Pb + 2I^-$	$-0,365$	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,7992
$PbSO_4(c) + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	$-0,356$	$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,078
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow$ Sn(branco)	$-0,141$	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,229
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	$-0,126$	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,360
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	$-0,04$	$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	1,69

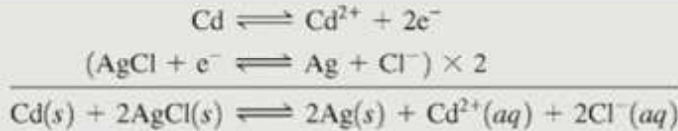
O processo de combinar dois valores de $\mathscr{E}^\circ$ de meia-célula para encontrar um terceiro $\mathscr{E}^\circ$ de meia-célula é considerado no Probl. 13.31.

Os potenciais de eletrodo-padrão são algumas vezes chamados de potenciais de eletrodo simples, mas esse nome é altamente confuso. Todo número da Tabela 13.1 é um valor de $\mathscr{E}^\circ$ para uma célula completa. Por exemplo, o valor de 0,339 listado para a meia-reação $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ é o $\mathscr{E}^\circ$ para a célula (13.53). Mesmo se acontecesse de a diferença de potencial na interface (H_2 adsorvido na Pt)–$H^+(aq)$, com H_2 e H^+ com atividade unitária, ser zero a 25°C, o valor listado de 0,339 V não daria a diferença de potencial na interface $Cu^{2+}(aq)$–Cu, pois a célula (13.53) também contém uma diferença de potencial na interface Cu′–Pt.

EXEMPLO 13.5 Fem da célula

As medições de pressão de vapor dão para o coeficiente médio de atividade iônica do $CdCl_2$ em uma solução aquosa 0,100 mol/kg de $CdCl_2$, a 25°C e 1 bar, o valor de $\gamma_\pm = 0,228$. Determine $\mathscr{E}^\circ$ e $\mathscr{E}$ a 25°C e 1 bar para a célula

$$Cu_L|Cd(s)|CdCl_2(aq,\ 0{,}100\ mol/kg)|AgCl(s)|Ag(s)|Cu_R$$

Por convenção, o eletrodo da esquerda envolve oxidação, de modo que as meias-reações e a reação química global são

$$\begin{array}{c} Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e^- \\ (AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-) \times 2 \\ \hline Cd(s) + 2AgCl(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Cd^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \end{array}$$

A Eq. (13.57) e a Tabela 13.1 dão, a 25°C,

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}_R^\circ - \mathscr{E}_L^\circ = 0{,}2222\text{ V} - (-0{,}402\text{ V}) = 0{,}624\text{ V}$$

A equação de Nernst (13.43) dá

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - \frac{RT}{2F}\ln\frac{[a(\text{Ag})]^2 a(\text{Cd}^{2+})[a(\text{Cl}^-)]^2}{a(\text{Cd})[a(\text{AgCl})]^2}$$

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - (RT/2F)\ln\{a(\text{Cd}^{2+})[a(\text{Cl}^-)]^2\} \qquad (13.58)$$

pois as atividades dos sólidos puros são 1 a 1 bar. O produto de atividade iônica em (13.58) é calculado pelo emprego da Eq. (13.46) com $\nu_+ = 1$ e $\nu_- = 2$:

$$a(\text{Cd}^{2+})[a(\text{Cl}^-)]^2 = 1^1 \cdot 2^2 \cdot [(0{,}228)(0{,}100)]^3 = 4{,}74 \times 10^{-5}$$

A substituição em (13.58) dá

$$\mathscr{E} = 0{,}624\text{ V} - \frac{(8{,}314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(298{,}15\text{ K})}{2(96485\text{ C mol}^{-1})}\ln(4{,}74 \times 10^{-5})$$

$$\mathscr{E} = 0{,}624\text{ V} - (-0{,}128\text{ V}) = 0{,}752\text{ V}$$

uma vez que 1 J/C = 1 V [Eq. (13.8)]. Observe que, como o volt é uma unidade do SI, R tem de ser expresso usando joules, a unidade de energia do SI. (Se $\gamma_\pm$ fosse considerado como 1, o resultado seria uma fem de 0,695 V, de modo que $\gamma_\pm$ afeta $\mathscr{E}$ de maneira substancial.)

Exercício

Para a célula $Cu_L|Zn(s)|ZnBr^2(aq.\ 0{,}20\text{ mol/kg})|AgBr(s)|Ag(s)|Cu_R$, determine $\mathscr{E}_{298}$ a 1 bar, dado que $\gamma_\pm = 0{,}462$ na solução de $ZnBr_2$. (*Resposta*: 0,909 V.)

Para a célula $Cu_L|Ag|AgCl(s)|CdCl_2(0{,}100\text{ mol/kg})|Cd|Cu_R$, que troca os eletrodos em comparação com o diagrama do exemplo, $\mathscr{E}^\circ$ seria −0,624 V e $\mathscr{E}$ seria −0,752 V.

Suponha que queiramos calcular a fem da célula de Daniell (13.52) com a suposição de que a ponte salina torna os potenciais de junção líquida insignificantes. A equação de Nernst conteria o log de

$$a(\text{Zn}^{2+})/a(\text{Cu}^{2+}) = \gamma(\text{Zn}^{2+})m(\text{Zn}^{2+})/\gamma(\text{Cu}^{2+})m(\text{Cu}^{2+})$$

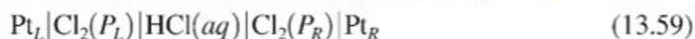
Se ambas as soluções forem diluídas, podemos empregar a equação de Davies para calcular os coeficientes de atividade iônica. Temos também que conhecer as constantes de equilíbrio para a formação de pares de íons nas soluções de $CuSO_4$ e $ZnSO_4$, para calcular as molalidades iônicas a partir das molalidades estequiométricas dos sais. Se as soluções não são diluídas, não podemos determinar os coeficientes de atividade iônica simples e, dessa forma, não podemos calcular $\mathscr{E}$.

A equação de Nernst contém o termo $-(RT/nF)2{,}3026\log_{10} Q$. A 25°C, determina-se $2{,}3026RT/F = 0{,}05916$ V.

Células de Concentração

Para formar uma célula galvânica, juntamos duas meias-células. Se as reações eletroquímicas nas meias-células diferem, a reação global da célula é uma reação química e a célula é uma *célula química*. Exemplos são as células (13.52) e (13.32). Se as reações eletroquímicas nas duas meias-células são as mesmas, mas uma espécie B está em uma concentração diferente em cada meia-célula, a célula terá uma fem não nula e sua reação global será uma reação física que leva

à transferência de B de uma concentração para a outra. Essa é uma **célula de concentração**. Um exemplo é uma célula composta de dois eletrodos de cloro com diferentes pressões de Cl_2:

$$Pt_L|Cl_2(P_L)|HCl(aq)|Cl_2(P_R)|Pt_R \tag{13.59}$$

em que P_L e P_R são as pressões do Cl_2 nos eletrodos esquerdo e direito. Somando as duas meias-reações $2Cl^- \rightarrow Cl_2(P_L) + 2e^-$ e $Cl_2(P_R) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$, obtemos que a reação global da célula é $Cl_2(P_R) \rightarrow Cl_2(P_L)$. A Eq. (13.57) dá $\mathscr{E}° = \mathscr{E}_R° - \mathscr{E}_L° = 1{,}36 \text{ V} - 1{,}36 \text{ V} = 0$. Para qualquer célula de concentração, $\mathscr{E}°$ é zero, pois $\mathscr{E}_R°$ é igual a $\mathscr{E}_L°$. A equação de Nernst (13.43) com as fugacidades aproximadas por pressões dá, para (13.59),

$$\mathscr{E} = -(RT/2F) \ln (P_L/P_R) \tag{13.60}$$

O outro exemplo de uma célula de concentração é

$$Cu_L|CuSO_4(m_L)\vdots CuSO_4(m_R)|Cu_R \tag{13.61}$$

13.8 POTENCIAIS DE JUNÇÃO LÍQUIDA

Para ver como surge um potencial de junção líquida, considere a célula de Daniell (Fig. 13.7) com sua fem balanceada em um potenciômetro, quando, então, não flui qualquer corrente. Para simplificar, admita as mesmas molalidades do $CuSO_4$ e $ZnSO_4$, dando concentrações de SO_4^{2-} iguais nas duas soluções. Na junção entre as soluções, os íons vindos de cada solução difundem-se na outra solução. Acontece que os íons Cu^{2+} na água são ligeiramente mais rápidos que os íons Zn^{2+}, então os íons Cu^{2+} se difundem na solução de $ZnSO_4$ mais rapidamente que os íons Zn^{2+} se difundem na solução de $CuSO_4$. Isso produz um pequeno excedente de carga positiva no lado do $ZnSO_4$ da fronteira e um pequeno excesso de carga negativa no lado do $CuSO_4$. A carga negativa no lado do $CuSO_4$ acelera a difusão dos íons Zn^{2+}. A carga negativa acumula até ser atingido um estado estacionário, com os íons Zn^{2+} e Cu^{2+} migrando com velocidades iguais através da fronteira. As cargas de cada lado da fronteira no estado estacionário produzem uma diferença de potencial $\phi(ZnSO_4 \text{ aq.}) - \phi(CuSO_4 \text{ aq.}) \equiv \mathscr{E}_J$, que contribui para a fem medida da célula.

Em alguns casos, pode-se estimar os potenciais de junção líquida a partir de medições da fem. Um exemplo é a célula

$$Ag|AgCl(s)|LiCl(m)\vdots NaCl(m)|AgCl(s)|Ag \tag{13.62}$$

em que $m(LiCl) = m(NaCl)$. As meias-reações $Ag + Cl^-(\text{em LiCl aq.}) \rightarrow AgCl + e^-$ e $AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-(\text{em NaCl aq.})$ dão a reação global da célula na forma de $Cl^-(\text{em LiCl aq.}) \rightarrow Cl^-(\text{em NaCl aq.})$. Para essa célula, $\mathscr{E}°$ é zero, e a Eq. (13.51) dá

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_J - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma(Cl^- \text{ em NaCl aq.})}{\gamma(Cl^- \text{ em LiCl aq.})}$$

Em baixas molalidades, $\gamma(Cl^-)$ será quase o mesmo nas soluções de NaCl e LiCl de mesma molalidade (veja a equação de Debye-Hückel). Portanto, com uma boa aproximação, $\mathscr{E} = \mathscr{E}_J$ e a fem medida é aquela devida à junção líquida.

Alguns potenciais aproximados de junção líquida observados a 25°C para células como a (13.62) com vários pares de eletrólitos com $m = 0{,}01$ mol/kg são $-2{,}6$ mV para o LiCl—NaCl, $-7{,}8$ mV para o LiCl—CsCl, 27,0 mV para o HCl—NH_4Cl e 33,8 mV para o HCl—LiCl. Os valores maiores para junções que envolvem H^+ se devem à altíssima mobilidade do $H^+(aq)$ em relação à dos outros cátions; veja a Seção 15.6. Vemos que os potenciais de junção líquida têm ordem de grandeza de 10 ou 20 mV. Isso é pequeno, mas longe de ser insignificante, pois as fems de células são rotineiramente medidas até 0,1 mV = 0,0001 V ou além.

Para observar quão efetiva é uma ponte salina na redução de $\mathscr{E}_J$, considere a célula

$$Hg|Hg_2Cl_2(s)|HCl(0{,}1 \text{ mol/ kg}) \vdots KCl(m) \vdots KCl(0{,}1 \text{ mol/ kg})|Hg_2Cl_2(s)|Hg$$

na qual a solução de KCl(m) é uma ponte salina com molalidade m. Quando $m = 0{,}1$ mol/kg, a célula se assemelha à célula (13.62) e sua fem (que se observa ser de 27 mV) é uma boa aproximação do $\mathscr{E}_J$ entre o HCl 0,1 mol/kg e o KCl 0,1 mol/kg. As pontes salinas consideram soluções de KCl concentradas. Quando a molalidade m do KCl é aumentada para 3,5

mol/kg, a fem da célula cai para 1 mV, que é uma boa aproximação da soma dos potenciais de junção nas interfaces HCl(0,1 mol/kg)—KCl(3,5 mol/kg) e KCl(3,5 mol/kg)—KCl(0,1 mol/kg). Podemos esperar que uma célula com uma ponte salina de KCl concentrado tenha normalmente um potencial de junção líquida de 1 ou 2 mV.

O potencial de junção líquida entre uma solução aquosa concentrada de KCl e qualquer solução aquosa diluída é bastante pequeno, pelas seguintes razões. Como a solução de KCl é concentrada, o potencial de junção é determinado principalmente pelos íons dessa solução. As mobilidades dos íons isoeletrônicos ${}_{19}K^+$ e ${}_{17}Cl^-$ na água são quase iguais; assim, esses íons se difundem para fora da ponte salina na direção da solução diluída com velocidades quase iguais e o potencial de junção, portanto, é pequeno.

Em sua maioria as células com pontes salinas contêm duas junções entre a solução concentrada de KCl e a solução diluída e, neste caso, $\mathscr{E}_J$ é ainda mais reduzido por um quase cancelamento de potenciais de junção opostamente direcionados.

13.9 APLICAÇÕES DE MEDIÇÕES DE FEM

Determinação de $\Delta G°$ e $K°$

Uma vez que $\mathscr{E}°$ tenha sido determinado [seja pela extrapolação de dados da fem, conforme na Fig. 13.11, seja pela combinação de valores de $\mathscr{E}°$ para reações de meia-célula (Tabela 13.1)], $\Delta G°$ e a constante de equilíbrio $K°$ da reação química da célula podem ser determinados a partir de $\Delta G° = -nF\mathscr{E}°$ [Eq. (13.42)] seguido de $\Delta G° = -RT \ln K°$ [Eq. (11.4)].

EXEMPLO 13.6 Cálculo de $\Delta G°$ e $K°$ a partir de $\mathscr{E}°$

Considere os potenciais de eletrodo-padrão (Tabela 13.1) para determinar $\Delta G°_{298}$ e $K°_{298}$ para $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$.

As meias-reações de oxidação e redução são $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ e $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$. Por convenção, a reação de uma célula envolve redução na meia-célula do lado direito do diagrama de célula. Sendo assim, as meias-reações desejadas correspondem a uma célula com um eletrodo de $Zn|Zn^{2+}$ do lado esquerdo do diagrama de célula e um eletrodo de $Cu^{2+}|Cu$ à direita, conforme na célula (13.52). A relação $\mathscr{E}° = \mathscr{E}°_R - \mathscr{E}°_L$ [Eq. (13.57)] dá $\mathscr{E}°$ para a reação redox desejada. Da Tabela 13.1, $\mathscr{E}°_L = -0{,}762$ V e $\mathscr{E}°_R = 0{,}339$ V; então,

$$\mathscr{E}°_{298} = \mathscr{E}°_R - \mathscr{E}°_L = 0{,}339 \text{ V} - (-0{,}762 \text{ V}) = 1{,}101 \text{ V}$$

$$\Delta G°_{298} = -nF\mathscr{E}° = -2(96485 \text{ C/mol})(1{,}101 \text{ V}) = -212{,}_5 \text{ kJ/mol}$$

pois 1 V = 1 J/C [Eq. (13.8)]. O emprego de $\Delta G° = -RT \ln K°$ dá

$$\ln K° = -\frac{\Delta G°_{298}}{RT} = \frac{212500 \text{ J/mol}}{(8{,}314 \text{ J/ mol-K})(298{,}15 \text{ K})} = 85{,}7_3, \qquad K° = 2 \times 10^{37}$$

No equilíbrio, praticamente não resta nenhum Cu^{2+} na solução.

Exercício

Considere a Tabela 13.1 para determinar $\Delta G°_{298}$ e $K°_{298}$ para $I_2(c) + 2Br^-(aq) \rightarrow 2I^-(aq) + Br_2(l)$ e para a reação inversa. (*Resposta*: 104,8 kJ/mol, 4×10^{-19}, −104,8 kJ/mol, 2×10^{18}.)

A substituição de $\Delta G° = -nF\mathscr{E}°$ em $\Delta G° = -RT \ln K°$ dá

$$\ln K° = nF\mathscr{E}°/RT \tag{13.63}$$

A Eq. (13.63) dá $K° = \exp(nF\mathscr{E}°/RT)$. Para $n = 1$, observamos que cada diferença de 0,1 V entre os potenciais-padrão de meia-reação contribui com um fator de 49 para $K°$ a 25°C. Quanto mais positivo $\mathscr{E}°$, maior é $K°$. Um $\mathscr{E}°$ negativo grande indica um $K°$ muito pequeno. Veja a Fig. 13.13.

Quanto mais negativo o potencial de redução $\mathscr{E}°$ para a meia-reação $M^{z_+} + z_+e^- \rightarrow M$, maior a tendência de o metal M ser oxidado. Dessa forma, um metal tenderá a substituir na solução aqueles metais que ficam abaixo dele na Tabela 13.1. Por exemplo, o Zn substitui o Cu^{2+} de soluções aquosas ($Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$). Os metais que ficam acima do eletrodo de hidrogênio na Tabela 13.1 substituem o H^+ nas soluções ácidas e se dissolvem facilmente em ácidos aquosos, gerando H_2. Os metais próximos da parte superior da tabela, por exemplo, Na, K, Ca, substituem o H^+ da água.

Embora a reação do anodo em uma célula seja uma oxidação e a reação do catodo seja uma redução, a reação global da célula não é necessariamente uma reação de oxidação-redução (conforme se pode ver no exemplo do AgCl, Exemplo 13.7), então (13.63) não é limitada a reações redox. As constantes de equilíbrio que foram determinadas a partir de medições da fem da célula incluem valores de $K°$ redox, produtos de solubilidade, constantes de dissociação de íons complexos, a constante de ionização da água, constantes de ionização de ácidos fracos e constantes de equilíbrio de formação de pares de íons; veja os Probls. 13.50 e 13.51.

Figura 13.13

Representação gráfica da constante de equilíbrio $K°$ em função da fem padrão $\mathscr{E}°$ a 25°C. A escala vertical é logarítmica. Uma carga pequena em $\mathscr{E}°$ corresponde a uma carga grande na constante de equilíbrio.

EXEMPLO 13.7 Cálculo de K_{ps} a partir de $\mathscr{E}°$

Desenvolva uma célula cuja reação global seja $AgCl(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ e considere seu valor de $\mathscr{E}°_{298}$ para determinar $K°_{ps,298}$ para o AgCl.

Esta célula é

$$Ag|Ag^+ \vdots Cl^-|AgCl(s)|Ag \tag{13.64}$$

As meias-reações são $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$ e $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$, e a reação global é $AgCl(s) \rightarrow Ag^+ + Cl^-$. No anodo, a Ag é oxidada e no catodo de Ag (no AgCl) é reduzida; assim, a reação global da célula não é uma reação redox. A Tabela 13.1 e a Eq. (13.63) dão $\mathscr{E}° = 0{,}2222\text{ V} - 0{,}7992\text{ V} = -0{,}5770\text{ V}$, e $K°_{ps} = 1{,}76 \times 10^{-10}$ a 25°C e 1 bar. Observe que não há necessidade de montar e medir $\mathscr{E}°$ para a célula (13.64), pois seu $\mathscr{E}°$ pode ser determinado combinando-se os potenciais de eletrodo-padrão medidos dos eletrodos de $Ag^+|Ag$ e Ag—AgCl.

Exercício

Utilize os dados da Tabela 13.1 para determinar $K°_{ps}$ para o $PbSO_4(aq)$ a 25°C. (*Resposta*: $1{,}7 \times 10^{-8}$.)

Determinação de $\Delta S°$, $\Delta H°$ e $\Delta C°_P$

Aplicando $(\partial\mu_i°/\partial T)_P = -\bar{S}_i°$ [Eq. (9.30)], temos $[\partial(\Delta G°/\partial T]_P = (\partial/\partial T)_P \sum_i \nu_i\mu_i° = -\sum_i \nu_i\bar{S}_i° = -\Delta S°$. A substituição de $-nF\mathscr{E}°$ por $\Delta G°$ dá

$$\Delta S° = nF\left(\frac{\partial\mathscr{E}°}{\partial T}\right)_P \tag{13.65}$$

O cálculo da derivada de $\mathscr{E}°$ em relação à temperatura possibilita a determinação da variação de entropia molar $\Delta S°$ no estado-padrão da reação da célula. Lembre-se do papel das medições de célula galvânica no estabelecimento da terceira lei da termodinâmica.

O $\Delta H°$ pode, então, ser determinado a partir de $\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S°$.

Como $\bar{C}°_{P,i} = T(\partial\bar{S}_i°/\partial T)_P$, temos $\Delta C°_P = T[\partial(\Delta S°)/\partial T]_P$ e a (13.65) dá

$$\Delta C°_P = nFT(\partial^2\mathscr{E}°/\partial T^2)_P \tag{13.66}$$

As derivadas em (13.65) e (13.66) são encontradas medindo-se $\mathscr{E}°$ em diversas temperaturas e ajustando-se os valores observados à série de Taylor truncada

$$\mathscr{E}° = a + b(T - T_0) + c(T - T_0)^2 + d(T - T_0)^3 \tag{13.67}$$

em que a, b, c e d são constantes e T_0 é alguma temperatura fixa na faixa das medições. A diferenciação de (13.67), então, permite o cálculo de $\Delta S°$, $\Delta H°$ e $\Delta C°_P$. Uma vez que cada diferenciação diminui a exatidão dos dados, são necessários valores de $\mathscr{E}°$ altamente exatos

para a determinação de um ΔC_P° exato. A Fig. 13.14 é a representação gráfica de $\mathscr{E}^\circ$ em função de T para a célula (13.31).

Figura 13.14

$\mathscr{E}^\circ$ em função da temperatura a 1 bar para a célula (13.31), consistindo em um eletrodo de hidrogênio e um eletrodo de Ag—AgCl.

EXEMPLO 13.8 Cálculo de ΔS° a partir de $\mathscr{E}^\circ(T)$

A reação química $H_2(g) + 2AgCl(s) \rightarrow 2Ag(s) + 2HCl(aq)$ [Eq. (13.34)] ocorre na célula (13.32). Os valores medidos de $\mathscr{E}^\circ$ (Fig. 13.14) para essa célula na faixa de temperatura de 0°C a 90°C, a 1 bar, são bem ajustados pela Eq. (13.67) com (veja o Probl. 13.43)

$$T_0 = 273{,}15 \text{ K}, \quad a = 0{,}23643 \text{ V}, \quad 10^4 b = -4{,}8621 \text{ V/K}$$
$$10^6 c = -3{,}4205 \text{ V/K}^2, \quad 10^9 d = 5{,}869 \text{ V/K}^3 \tag{13.68}$$

Determine ΔS_{273}° para essa reação.

A substituição de (13.67) em (13.65) dá

$$\Delta S^\circ = nF[b + 2c(T - T_0) + 3d(T - T_0)^2] \tag{13.69}$$

A substituição dos valores numéricos dá, a 0°C,

$$\Delta S_{273}^\circ = nFb = 2(96485 \text{ C/mol})(-4{,}8621 \times 10^{-4} \text{ V/K})$$
$$= -93{,}82 \text{ J/mol-K}$$

Exercício

Determine ΔS° e ΔC_P° para a reação (13.34) a 15°C. (*Resposta*: $-112{,}9$ J/mol-K e -351 J/mol-K.)

Determinação de Coeficientes de Atividade

Uma vez que a fem de uma célula depende das atividades dos íons na solução, é fácil usar valores medidos de fem para calcular coeficientes de atividade. Por exemplo, para a célula (13.32) tendo HCl como seu eletrólito, a reação de célula é (13.34) e a fem é dada pela Eq. (13.48). Uma vez tendo sido determinado $\mathscr{E}^\circ$ pela extrapolação de (13.49) até $m = 0$, o coeficiente de atividade $\gamma_\pm$ do $HCl(aq)$, em qualquer molalidade m, pode ser calculado a partir da fem medida, $\mathscr{E}$, naquela molalidade empregando (13.48). Alguns resultados para $\gamma_\pm$ do $HCl(aq)$ a 25°C e 1 bar são 0,905 a 0,01 mol/kg, 0,796 a 0,1 mol/kg e 0,809 a 1 mol/kg (Fig. 10.8).

Determinação do pH

O símbolo pb significa $-\log_{10} b$, em que b é alguma grandeza física: p$b \equiv -\log_{10} b$. Por exemplo,

$$\text{p}c(\text{H}^+) \equiv -\log_{10}[c(\text{H}^+)/c^\circ], \quad \text{p}m(\text{H}^+) \equiv -\log_{10}[m(\text{H}^+)/m^\circ]$$
$$\text{p}a_c(\text{H}^+) \equiv -\log_{10} a_c(\text{H}^+), \quad \text{p}a_m(\text{H}^+) \equiv -\log_{10} a_m(\text{H}^+) \tag{13.70}$$

em que $c^\circ \equiv 1$ mol/dm^3 e $m^\circ \equiv 1$ mol/kg foram inseridos para tornar os argumentos dos logaritmos adimensionais (conforme devem ser). Em (13.70), $a_c(H^+)$ e $a_m(H^+)$ são as atividades na escala de concentração e de molalidade do H^+ [Eq. (10.32)].

Com o passar dos anos, cada uma das grandezas em (13.70) tem sido chamada de "pH" de uma solução. A definição atual de pH não é nenhuma dessas. Em vez disso, o pH é definido operacionalmente como o produto de uma grandeza que é fácil e reprodutivelmente medida e quase tão igual a $-\log_{10} a_m(H^+)$ quanto a teoria atual permite.

Para entender a atual definição de pH, considere a célula

$$\text{Pt}|\text{H}_2(g)|\text{solução X}|\text{KCl(sat.)}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)|\text{Hg}|\text{Pt}' \tag{13.71}$$

que consiste em um eletrodo de calomelano saturado e um eletrodo de hidrogênio mergulhados em uma solução aquosa X, cuja atividade do H^+ na escala de molalidade é $a_X(H^+)$. A reação da célula e a fem $\mathscr{E}_X$ [Eq. (13.51)] são

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg(l) + H^+(aq, X) + Cl^-(aq)$$

$$\mathscr{E}_X = \mathscr{E}_{J,X} + \mathscr{E}^\circ - RTF^{-1}[\ln a_X(H^+) + \ln a(Cl^-) - \tfrac{1}{2}\ln f(H_2)/P^\circ]$$

em que $\mathscr{E}_{J,X}$ é o potencial de junção entre a solução X e a solução de KCl saturada. Contanto que a força iônica da solução X seja razoavelmente baixa, $\mathscr{E}_{J,X}$ deverá ser pequeno, devido à solução saturada de KCl (veja a Seção 13.8).

Se uma segunda célula é montada idêntica à (13.71), exceto pela solução X ser substituída pela solução S, então a fem $\mathscr{E}_S$ dessa célula será

$$\mathscr{E}_S = \mathscr{E}_{J,S} + \mathscr{E}^\circ - RTF^{-1}[\ln a_S(H^+) + \ln a(Cl^-) - \tfrac{1}{2}\ln f(H_2)/P^\circ]$$

em que $a_S(H^+)$ é a atividade do H^+ na solução S. A subtração dá

$$\mathscr{E}_X - \mathscr{E}_S = \mathscr{E}_{J,X} - \mathscr{E}_{J,S} - RTF^{-1}[\ln a_X(H^+) - \ln a_S(H^+)]$$

$$RTF^{-1}(\ln 10)[-\log_{10} a_X(H^+) + \log_{10} a_S(H^+)] = \mathscr{E}_X - \mathscr{E}_S + \mathscr{E}_{J,S} - \mathscr{E}_{J,X}$$

$$\mathrm{p}a_X(H^+) = \mathrm{p}a_S(H^+) + \frac{\mathscr{E}_X - \mathscr{E}_S}{RTF^{-1}\ln 10} + \frac{\mathscr{E}_{J,S} - \mathscr{E}_{J,X}}{RTF^{-1}\ln 10} \qquad (13.72)$$

em que consideramos $\mathrm{p}a_X(H^+) \equiv -\log_{10} a_X(H^+)$ e $\ln x = (\ln 10)(\log_{10} x)$ [Eq. (1.71)].

Se as soluções X e S forem razoavelmente semelhantes, os potencias de junção $\mathscr{E}_{J,X}$ e $\mathscr{E}_{J,S}$ serão aproximadamente iguais e o último termo na (13.72) poderá ser ignorado. Por analogia com (13.72), com o último termo omitido, o pH da solução X é definido como

$$\mathrm{pH(X)} \equiv \mathrm{pH(S)} + \frac{\mathscr{E}_X - \mathscr{E}_S}{RTF^{-1}\ln 10} \qquad (13.73)$$

Nesta equação, pH(S) é o valor do pH atribuído a uma solução-padrão. Os valores de pH(S) são números escolhidos como quase tão iguais a $-\log_{10} a_S(H^+)$ quanto o atual conhecimento permite. Temos $a_S(H^+) = \gamma_S(H^+)m(H^+)/m^\circ$. Para uma solução com baixa força iônica, um valor razoavelmente exato de $\gamma_S(H^+)$ pode ser calculado a partir de uma forma estendida da equação de Debye-Hückel, permitindo que $-\log_{10} a_S(H^+)$ seja estimado com exatidão para a solução S de composição conhecida. Os valores atribuídos de pH(S) estão listados em *Pure Appl. Chem.*, **74**, 2169 (2002). Como um exemplo, o pH(S) atribuído ao hidrogenoftalato de potássio aquoso 0,0500 mol/kg a 25°C e 1 bar é 4,005.

O pH definido na Eq. (13.73) difere de $\mathrm{p}_{am,X}(H^+)$ pois $\mathscr{E}_{J,S} - \mathscr{E}_{J,X}$ não é precisamente zero e porque os valores atribuídos de pH(S) padrão não são precisamente iguais a $\mathrm{p}a_S(H^+)$. A definição atual de pH dá uma grandeza que é facilmente medida em vez de uma grandeza que tem um significado termodinâmico preciso. Para soluções de baixa força iônica e pH na faixa de 2 a 12, o pH operacionalmente definido em (13.73) provavelmente está dentro de 0,02 para $-\log_{10} a_m(H^+)$. Em solução aquosa, $a_m(H^+)$ difere apenas ligeiramente de $a_c(H^+)$; veja o Probl. 10.23.

Nos medidores de pH comercialmente disponíveis, o eletrodo de hidrogênio em (13.71) é substituído por um eletrodo de vidro (Seção 13.11).

Titulações Potenciométricas

Em uma titulação ácido–base, o pH varia rapidamente à medida que é alcançado o ponto de neutralização. O coeficiente angular de um gráfico de pH em função do volume de reagente adicionado é um máximo no ponto de viragem (Fig. 13.15). O monitoramento do pH com um medidor de pH possibilita a determinação do ponto de viragem. A solução sendo titulada é a solução X da célula (13.71). As titulações redox podem ser feitas potenciometricamente tornando-se a solução a ser titulada parte de uma célula galvânica, cuja fem é monitorada.

$-\log_{10}[c(H^+)/c^\circ]$

14, 12, 10, 8, 6, 4, 2, 0

0, 10, 20, 30, 40

mL de ácido adicionado

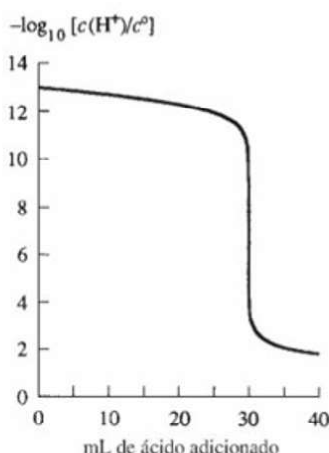



Figura 13.15

Titulação de uma base forte com um ácido forte. O pH varia rapidamente no ponto final.

13.10 BATERIAS

O termo **bateria** significa ou uma célula galvânica única ou diversas células galvânicas conectadas em série, em cujo caso as fem são aditivas.

A bateria de armazenamento de chumbo usada em automóveis consiste em três ou seis células galvânicas em série e tem uma fem de 6 ou 12 V. Cada célula é

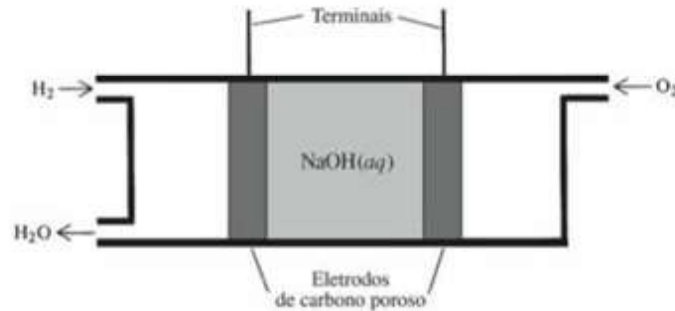
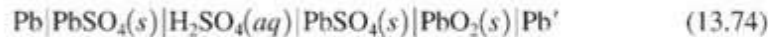
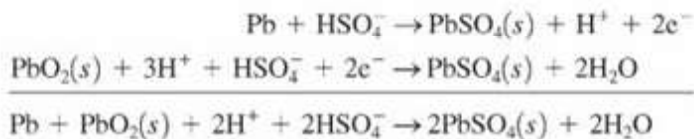



Figura 13.16

Uma célula de combustível de hidrogênio—oxigênio.

$$Pb|PbSO_4(s)|H_2SO_4(aq)|PbSO_4(s)|PbO_2(s)|Pb' \qquad (13.74)$$

As reações são

$$Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4(s) + H^+ + 2e^-$$
$$PbO_2(s) + 3H^+ + HSO_4^- + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$$
$$\overline{Pb + PbO_2(s) + 2H^+ + 2HSO_4^- \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O}$$

A célula é reversível e é facilmente recarregada.

O programa espacial dos Estados Unidos e a busca por automóveis eletricamente alimentados estimularam o desenvolvimento de muitas baterias novas.

Uma *célula de combustível* é uma célula galvânica em que os reagentes estão alimentando continuamente cada um dos eletrodos a partir do lado externo da célula. A Fig. 13.16 mostra uma célula de combustível de hidrogênio—oxigênio cujo diagrama é

$$C|H_2(g)|NaOH(aq)|O_2(g)|C'$$

Os eletrodos são feitos de grafita porosa (que é um bom condutor). Os gases H_2 e O_2 são continuamente introduzidos na célula e se difundem nos poros dos eletrodos. A solução eletrolítica também se difunde parcialmente nos poros. Cada eletrodo é impregnado com um catalisador (como a Pt) para acelerar a meia-reação de oxidação ou redução. Nos poros do anodo, o H_2 é oxidado em H^+, de acordo com $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$. O H^+ é neutralizado pelo OH^- do eletrólito ($2H^+ + 2OH^- \rightarrow 2H_2O$), então a reação líquida do anodo é $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$. No catodo, o oxigênio é reduzido: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$. A reação líquida é $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$. As células de combustível de hidrogênio—oxigênio são empregadas em espaçonaves dos Estados Unidos para fornecer energia que é usada para gerar calor, luz e possibilitar a radiocomunicação. Está sendo feita muita pesquisa para reduzir o custo e aumentar a eficiência das células de combustível. Em vez de hidrogênio, podem ser usados hidrocarbonetos ou metanol. No lugar de oxigênio, pode ser usado ar. No lugar de uma solução aquosa, pode ser usado como eletrólito uma fina membrana polimérica condutora de prótons. Os eletrodos podem ser nanotubos de Ni ou carbono poroso (Seção 23.3) revestidos de Pt.

13.11 ELETRODOS ÍON SELETIVOS DE MEMBRANA

Um **eletrodo íon seletivo de membrana** contém ou uma membrana de vidro, ou uma membrana cristalina ou uma membrana líquida, para a qual a diferença de potencial entre a membrana e uma solução eletrolítica, com a qual ela fica em contato, é determinada pela atividade de um íon em particular.

O eletrodo de membrana de uso mais amplo é o **eletrodo de vidro** (Fig. 13.17*a*), que contém uma membrana de vidro finíssima de composição especial. O vidro contém uma rede tridimensional de átomos de Si e O ligados covalentemente com uma carga livre negativa, mais íons positivos, por exemplo, Na^+, Li^+, Ca^{2+}, nos espaços da rede de Si—O. Os íons positivos dos metais alcalinos conseguem se mover através do vidro, dando a ele uma condutividade elétrica muito baixa. A fina espessura (0,005 cm) da membrana reduz sua resistência. Ainda assim, as resistências dos eletrodos de vidro atingem 10^7 a 10^9 ohms. A alta resistência torna inexatas as medições de fem com um potenciômetro (Fig. 13.8), porque o galvanômetro não

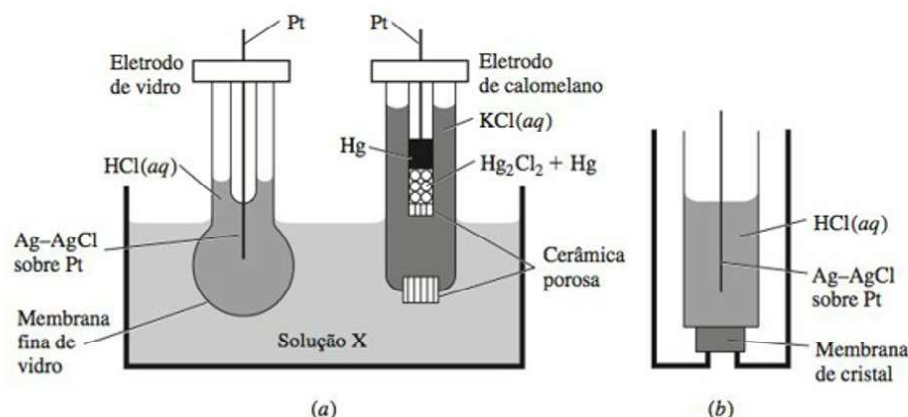
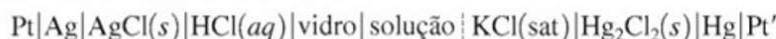



Figura 13.17

(*a*) Medição do pH usando um eletrodo de vidro. (*b*) Um eletrodo de membrana de cristal.

consegue detectar facilmente as correntes extremamente pequenas envolvidas; então, é empregado um voltímetro eletrônico. Um eletrodo de Ag—AgCl e uma solução de preenchimento interno de HCl aquoso ficam embutidos como parte do eletrodo de vidro.

A principal aplicação dos eletrodos de vidro é na medição de pH. Para medir o pH da solução X, montamos a célula (Fig. 13.17*a*)

$$\text{Pt}|\text{Ag}|\text{AgCl}(s)|\text{HCl}(aq)|\text{vidro}|\text{solução}\,\vdots\,\text{KCl(sat)}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)|\text{Hg}|\text{Pt}'$$

Seja esta a célula X com fem $\mathscr{E}_X$.

Antes de ser usado um eletrodo de vidro recém-fabricado, ele é imerso em água por algumas horas. Os cátions monovalentes, por exemplo o Na^+, na superfície do vidro ou próximo dela são substituídos por íons H^+ da água. Quando o eletrodo de vidro é imerso na solução X, é estabelecido um equilíbrio entre os íons H^+ da solução e os íons H^+ na superfície do vidro. Essa transferência de carga entre vidro e solução produz uma diferença de potencial entre o vidro e a solução. A Eq. (13.23) dá

$$\phi(\text{X}) - \phi(\text{vidro}) = [\mu^{\text{gl}}(\text{H}^+) - \mu^{\text{X}}(\text{H}^+)]/F \qquad (13.75)$$

A fem $\mathscr{E}_X$ da célula X é igual a (13.75) mais os $\Delta\phi$ em todas as outras interfaces.

Admita que a solução X seja substituída por uma solução S padrão, dando a célula S com fem $\mathscr{E}_S$. Semelhante a (13.75), temos

$$\phi(\text{S}) - \phi(\text{vidro}) = [\mu^{\text{gl}}(\text{H}^+) - \mu^{\text{S}}(\text{H}^+)]/F \qquad (13.76)$$

Se supusermos que o potencial de junção líquida $\mathscr{E}_{J,X}$ entre a solução X e o eletrodo de calomelano seja igual ao potencial de junção $\mathscr{E}_{J,S}$ entre a solução S e o eletrodo de calomelano, então os $\Delta\phi$ para as células X e S são os mesmos em todas as interfaces, exceto na interface vidro-solução X ou S. Portanto, $\mathscr{E}_X - \mathscr{E}_S$ é igual a (13.75) menos (13.76), e $\mathscr{E}_X - \mathscr{E}_S = \mu^S(H^+)/F - \mu^X(H^+)/F$. A substituição de $\mu^S(H^+)$ e $\mu^X(H^+)$ por $\mu(H^+) = \mu^{\circ,aq}(H^+) + RT \ln a(H^+)$ e o emprego de (1.71) dão

$$\mathscr{E}_X - \mathscr{E}_S = RTF^{-1}(\ln 10)\,[\log_{10} a^S(\text{H}^+) - \log_{10} a^X(\text{H}^+)]$$

em que $a^S(H^+)$ e $a^X(H^+)$ são as atividades do H^+ nas soluções S e X. Agora substituímos $\log_{10} a^S(H^+)$ por $-$pH(S), no qual o pH(S) definido da solução-padrão aproxima-se muito de $-\log_{10} a^S(H^+)$. Como viemos usando as mesmas aproximações que na Seção 13.9 [isto é, supor potenciais de junção líquida iguais e usar um valor de pH(S) definido], substituímos $\log_{10} a^X(H^+)$ por $-$pH(X), para obter

$$\text{pH(X)} = \text{pH(S)} + (\mathscr{E}_X - \mathscr{E}_S)F(RT \ln 10)^{-1}$$

que é a mesma que a Eq. (13.73). Portanto, um eletrodo de vidro pode substituir o eletrodo de hidrogênio em medições de pH.

O vidro é feito pelo resfriamento de uma mistura fundida de SiO_2 e óxidos de metal. Variando a composição do vidro, pode-se produzir um eletrodo de vidro que seja sensível a um outro íon que não o H^+. Exemplos de tais íons são Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+ e Tl^+.

A membrana de vidro pode ser substituída por um cristal de um sal que seja "insolúvel" na água e que tenha condutividade iônica desprezível à temperatura ambiente. A Fig. 13.17*b*

mostra um eletrodo com membrana de cristal. Como exemplo, um cristal de LaF_3 dá uma membrana que é sensível a F^-; existe um equilíbrio entre o F^- adsorvido na superfície do cristal e o F^- na solução em que o eletrodo está mergulhado, e uma equação como a (13.75) mantém-se válida com a substituição de H^+ por F^- e de F por $-F$.

Os eletrodos íon seletivos de membrana possibilitam a medição das atividades de certos íons que são de difícil determinação por métodos analíticos tradicionais. Os exemplos incluem Na^+, K^+, Ca^{2+}, NH_4^+, Mg^{2+}, F^-, NO_3^- e ClO_4^-.

São empregados microeletrodos de vidro para medir as atividades do H^+, do Na^+ e do K^+ em tecidos biológicos.

13.12 EQUILÍBRIO DE MEMBRANAS

Considere duas soluções de KCl (α e β) separadas por uma membrana permeável ao K^+, mas impermeável ao Cl^- e ao(s) solvente(s) (Fig. 13.18). Seja a solução α mais concentrada que β. Os íons K^+ tenderão a se difundir pela membrana de α para β. Isso produz uma carga livre positiva no lado β da membrana e uma carga livre negativa no lado α. A carga negativa na solução α reduz a difusão do K^+ de α para β, acelerando a difusão do K^+ de β para α. Por fim, é obtido um equilíbrio em que as velocidades de difusão do K^+ são iguais. No equilíbrio, a solução β está em um potencial elétrico superior a α, como resultado da transferência de uma quantidade quimicamente indetectável de K^+.

Para deduzir uma expressão para a diferença de potencial através da membrana, considere duas soluções eletrolíticas α e β que são separadas por uma membrana permeável ao íon k e possivelmente a alguns (porém não todos) dos outros íons presentes; a membrana é impermeável ao(s) solvente(s). No equilíbrio, $\tilde{\mu}_k^\alpha = \tilde{\mu}_k^\beta$ [Eq. (13.20)]. O emprego de $\tilde{\mu}_k^\alpha = \mu_k^\alpha + z_kF\phi^\alpha = \mu_k^{\circ,\alpha} + RT\ln a_k^\alpha + z_kF\phi^\alpha$ [Eqs. (13.19) e (11.2)] dá

$$\mu_k^{\circ,\alpha} + RT\ln a_k^\alpha + z_kF\phi^\alpha = \mu_k^{\circ,\beta} + RT\ln a_k^\beta + z_kF\phi^\beta$$

$$\Delta\phi \equiv \phi^\beta - \phi^\alpha = -\frac{\mu_k^{\circ,\beta} - \mu_k^{\circ,\alpha}}{z_kF} - \frac{RT}{z_kF}\ln\frac{a_k^\beta}{a_k^\alpha} \tag{13.77}$$

$\Delta\phi$ é o **potencial de membrana** (ou **transmembrana**). Observe a semelhança de (13.77) com a equação de Nernst (13.41).

Se os solventes nas soluções α e β são os mesmos, então $\mu_k^{\circ,\alpha} = \mu_k^{\circ,\beta}$ e (13.77) se transforma em

$$\phi^\beta - \phi^\alpha = -\frac{RT}{z_kF}\ln\frac{a_k^\beta}{a_k^\alpha} = \frac{RT}{z_kF}\ln\frac{\gamma_k^\alpha m_k^\alpha}{\gamma_k^\beta m_k^\beta} \tag{13.78}$$

Se a membrana é permeável a diversos íons, as atividades de equilíbrio e o valor de equilíbrio de $\Delta\phi$ devem ser tais que (13.78) seja satisfeita para cada íon que puder passar através da membrana.

A situação precedente, em que a membrana é impermeável ao solvente, é chamada de *equilíbrio não osmótico de membrana*. De maneira mais comum, a membrana é permeável ao solvente, bem como a um ou mais íons. As exigências de igualdade dos potenciais eletroquímicos nas duas fases para o solvente e para os íons permeáveis levam a uma diferença de pressão entre as duas soluções em equilíbrio. A equação para $\Delta\phi$ em *equilíbrio osmótico de membrana* (também chamado de *equilíbrio de membrana de Donnan*) é mais complicada que a (13.78). (Veja *Guggenheim*, seção 8.08, para o tratamento.) No entanto, para soluções diluídas, a Eq. (13.78) torna-se uma boa aproximação para o equilíbrio osmótico de membrana.

Figura 13.18

Duas soluções de KCl(aq) separadas por uma membrana permeável somente ao K^+. A difusão do K^+ pela membrana produz um potencial transmembrana.

A diferença de potencial entre as soluções α e β pode ser medida de forma razoavelmente exata pela montagem da célula

$$\text{Ag}_L|\text{AgCl}(s)|\text{KCl}(aq)\vdots\alpha|\text{membrana}|\beta\vdots\text{KCl}(aq)|\text{AgCl}(s)|\text{Ag}_R \tag{13.79}$$

na qual as pontes salinas de KCl concentrado conectam cada solução a um eletrodo de Ag—AgCl. Contanto que α e β estejam razoavelmente diluídas, o somatório dos potenciais de junção líquida será pequeno (1 ou 2 mV). Sendo assim, com boa aproximação, a fem da célula é $\mathscr{E} \equiv \phi(\text{Ag}_R) - \phi(\text{Ag}_L) = \phi(\text{sol. }\beta) - \phi(\text{sol. }\alpha)$, uma vez que as diferenças de potencial nas interfaces à esquerda de α no diagrama cancelam-se com aquelas à direita de β.

A equação de Nernst (13.78) apenas se aplica quando existe equilíbrio de membrana. Ela não se aplica a potenciais de membrana de células nos organismos vivos, porque as soluções em organismos vivos não estão em equilíbrio. (Em equilíbrio, nada está acontecendo. Se você está em equilíbrio, você está morto.) Para discussão de potenciais de membrana de células nervosas, veja a Seção 13.15.

13.13 A DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Vimos na Seção 13.2 que a região da interface entre duas fases geralmente contém uma distribuição complexa de carga elétrica resultante de (*a*) transferência de carga entre as fases, (*b*) adsorção desigual de íons positivos e negativos, (*c*) orientação de moléculas com momentos de dipolo permanente, e (*d*) distorção (polarização) de carga eletrônica nas moléculas. Por razões históricas, a distribuição de carga na região da interfase é chamada de **dupla camada elétrica**.

Vamos considerar a dupla camada na interface entre um eletrodo de metal e uma solução eletrolítica aquosa; por exemplo, entre Cu e $CuSO_4(aq)$. Suponha que o eletrodo seja positivamente carregado por causa de um ganho líquido de íons Cu^{2+} da solução. Em 1924, Stern propôs que alguns dos íons negativos em excesso na solução seriam adsorvidos no eletrodo e se manteriam a uma distância fixa determinada pelo raio iônico, enquanto o movimento térmico distribuía o restante dos íons negativos em excesso de maneira difusa na região da interfase (Fig. 13.19*a*).

A Fig. 13.19*b* mostra a variação do potencial elétrico ϕ com a distância do eletrodo, conforme calculado pelo modelo de Stern. Conforme passamos da fase α para a fase β, o potencial elétrico na região da interfase (Seção 7.7) varia gradativamente de ϕ^α para ϕ^β. Se z é a direção perpendicular à interface α-β, a derivada $\partial\phi/\partial z$ é não nula na região da interfase, de modo que o campo elétrico $E_z = -\partial\phi/\partial z$ [Eq. (13.11)] não é zero na região da interfase. Um íon ou elétron com carga Q que se move no seio da fase α para o seio da fase β experimenta uma força elétrica na região da interfase e tem sua energia elétrica alterada por $(\phi^\beta - \phi^\alpha)Q$ [Eq. (13.10)]. Isso se reflete no termo $z_iF\phi^\alpha$ no potencial eletroquímico (13.19).

O modelo de Stern está provavelmente essencialmente correto. No entanto, Stern não considerou explicitamente a orientação dos dipolos da água no eletrodo. A maior parte da superfície do eletrodo está coberta por uma camada de moléculas de água adsorvidas. Se o eletrodo está positivamente carregado, a maioria das moléculas de água na camada adsorvida terá seus lados negativos (oxigênio) em contato com o eletrodo. Essa orientação dos momentos de dipolo da água afeta ϕ na região da interfase.

O campo elétrico na região da interfase eletrodo-solução é extremamente elevado. A Tabela 13.1 indica que as diferenças de potencial eletrodo-solução são normalmente cerca de 1 V. A região da interfase eletrodo-solução é da ordem de 50 Å de espessura. Se z é a direção perpendicular à interface, então $|E_z| = d\phi/dz \approx \Delta\phi/\Delta z \approx (1\text{ V})/(50 \times 10^{-8}\text{ cm}) = 2 \times 10^6\text{ V/cm}$.

13.14 MOMENTOS DE DIPOLO E POLARIZAÇÃO

Conforme se observou nas Seções 13.2 e 13.13, a orientação das moléculas com momentos de dipolo e distorção (polarização) de distribuições de carga molecular contribuem para as diferenças de potencial da interfase em sistemas eletroquímicos tais como as células galvânicas. A presente seção discute momentos de dipolo molecular e polarização.

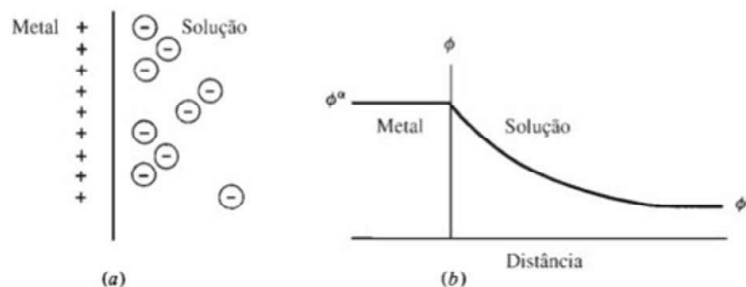



Figura 13.19

(*a*) Dupla camada elétrica no modelo de Stern. (*b*) Potencial elétrico em função da distância no modelo de Stern.

Momentos de Dipolo

Duas cargas Q e $-Q$ iguais em módulo e opostas em sinal e separadas por uma distância d pequena comparada com as distâncias das cargas até um observador constituem um **dipolo elétrico** (Fig. 13.20*a*). O **momento de dipolo elétrico** $\boldsymbol{\mu}$ de um dipolo elétrico é definido como um vetor de módulo

$$\mu \equiv Qd \qquad \textbf{(13.80)*}$$

e direção da carga negativa até a carga positiva. A unidade do SI de μ é o coulomb-metro (C m).

Seja ϕ o potencial elétrico produzido por um dipolo. Da Eq. (13.12) e Fig. 13.20*b*, temos $\phi = Q/4\pi\varepsilon_0 r_2 - Q/4\pi\varepsilon_0 r_1$. De acordo com a definição anterior de um dipolo elétrico, supomos que $r \gg d$, em que r é a distância até o ponto P, no qual ϕ está sendo calculado. Para $r \gg d$, o uso da geometria mostra (Probl. 13.58) que uma boa aproximação para o potencial elétrico ϕ de um dipolo é dada por

$$\phi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mu \cos\theta}{r^2} \qquad \text{para } r \gg d \qquad (13.81)$$

em que o ângulo θ está definido na Fig. 13.20*b*.

Observe que ϕ para um dipolo diminui de acordo com $1/r^2$, ao contrário de ϕ para uma carga simples (um monopolo), que cai segundo $1/r$ [Eq. (13.12)]. Como o campo elétrico é determinado pela diferenciação de ϕ [Eq. (13.11)], o campo elétrico de um dipolo cai segundo $1/r^3$, comparado com $1/r^2$ para uma carga simples. *O campo de força de um dipolo é de alcance relativamente curto em comparação com o campo de força de longo alcance de uma carga simples.*

Figura 13.20

(*a*) Um dipolo elétrico. (*b*) Cálculo do potencial elétrico do dipolo.

Considere uma distribuição de diversas cargas elétricas Q_i, com a carga total sendo zero: $\sum_i Q_i = 0$. Se o potencial elétrico da distribuição em qualquer ponto, cuja distância até a distribuição é muito maior que a distância entre duas cargas quaisquer da distribuição, for calculado, observa-se que o potencial é dado por (13.81) contanto que o **momento de dipolo elétrico** da distribuição de carga seja definido na forma de

$$\boldsymbol{\mu} \equiv \sum_i Q_i \mathbf{r}_i \qquad (13.82)$$

onde $\mathbf{r}_i$ é o vetor da origem (escolhida de forma arbitrária) até a carga Q_i. (A demonstração desta afirmativa é apresentada em E. R. Peck, *Electricity and Magnetism*, McGraw-Hill, 1953, p. 29.) Dessa maneira, o potencial elétrico produzido por uma molécula neutra em um ponto bem distante da molécula é dado por (13.81) e (13.82). Como as cargas da molécula estão se movendo, $\mathbf{r}_i$ deve ser interpretado como uma localização média para a carga Q_i. Para uma molécula de H_2O, que possui 10 elétrons e 3 núcleos, o somatório de (13.82) possui 13 termos.

Para uma distribuição que consiste em uma carga $-Q$ com coordenadas (x, y, z) dadas por $(-\frac{1}{2}d, 0, 0)$ e em uma carga Q com coordenadas $(\frac{1}{2}d, 0, 0)$, a Eq. (13.82) dá $\mu_x = \sum_i Q_i x_i = -Q(-\frac{1}{2}d) + Q(\frac{1}{2}d) = Qd$ e $\mu_y = 0 = \mu_z$, em acordo com (13.80).

O somatório em (13.82) pode ser escrito como um somatório sobre as cargas negativas mais um somatório sobre as cargas positivas. Uma molécula tem um momento de dipolo diferente de zero se os centros efetivos da carga negativa e da carga positiva não coincidem. Algumas moléculas com $\mu \neq 0$ são HCl, H_2O (que é não linear) e CH_3Cl. Algumas moléculas com $\mu = 0$ são H_2, CO_2 (que é linear), CH_4 e C_6H_6. Diz-se que uma molécula é **polar** ou **apolar** conforme seja $\mu \neq 0$ ou $\mu = 0$, respectivamente. Os momentos de dipolo de algumas moléculas estão listados na Seção 20.7.

Polarização

Quando uma molécula com um momento de dipolo nulo é colocada em um campo elétrico externo **E**, o campo desloca os centros de carga positiva e negativa, **polarizando** a molécula e dando a ela um **momento de dipolo induzido** $\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}$. Por exemplo, se uma carga positiva é colocada acima do plano de uma molécula de benzeno, as posições médias dos elétrons se deslocarão para cima, dando à molécula um momento de dipolo cuja direção é perpendicular ao plano molecular. Se a molécula tem um momento de dipolo $\boldsymbol{\mu}$ não nulo (na ausência

de qualquer campo externo), o momento induzido $\boldsymbol{\mu}_{ind}$ produzido pelo campo se somará ao momento de dipolo permanente $\boldsymbol{\mu}$. O momento de dipolo induzido é proporcional ao campo elétrico **E** experimentado pela molécula:

$$\boldsymbol{\mu}_{ind} = \alpha \mathbf{E} \tag{13.83}$$

em que a constante de proporcionalidade α é chamada de **polarizabilidade** (**elétrica**) da molécula. Na verdade, α é uma função da direção da molécula. Por exemplo, a polarizabilidade do HCl ao longo do eixo da ligação difere da sua polarizabilidade em uma direção perpendicular ao eixo da ligação. Para líquidos e gases, nos quais as moléculas estão girando rapidamente, empregamos uma média de α ao longo das direções.

O campo elétrico em pontos bem fora de uma molécula isolada neutra é determinado pelo módulo e orientação do momento de dipolo elétrico $\boldsymbol{\mu}$ da molécula. Quando a molécula está interagindo com outras moléculas, ela tem um momento de dipolo induzido $\boldsymbol{\mu}_{ind} = \alpha\mathbf{E}$ além do seu momento permanente $\boldsymbol{\mu}$. O momento de dipolo molecular $\boldsymbol{\mu}$ e a polarizabilidade molecular α determinam em grande parte as interações intermoleculares em substâncias que não contêm ligações hidrogênio (veja a Seção 21.10).

Figura 13.21

Polarizabilidades (divididas por $4\pi\varepsilon_0$) para algumas moléculas. A escala é logarítmica.

A polarizabilidade molecular aumenta com o aumento do número de elétrons, e aumenta à medida que os elétrons ficam menos unidos pelos núcleos. De (13.82), (13.83) e (13.3), as unidades do SI de α são (C m)/(N C^{-1}) = C^2 m N^{-1}. De (13.2), as unidades de $\alpha/4\pi\varepsilon_0$ são m^3, que é uma unidade de volume. Muitas vezes, as polarizabilidades são tabuladas como valores de $\alpha/4\pi\varepsilon_0$. Alguns valores são mostrados na Fig. 13.21.

Diz-se que um pequeno volume em uma porção de matéria é eletricamente **despolarizado** ou **polarizado** conforme seja o momento de dipolo do volume zero ou diferente de zero, respectivamente. Um pequeno volume no seio da fase de água líquida pura é despolarizado; os dipolos moleculares estão orientados aleatoriamente, de modo que seu somatório vetorial é zero. Em uma solução eletrolítica, a água na vizinhança de cada íon é polarizada, devido à orientação dos dipolos de H_2O e por causa dos momentos de dipolo induzido.

Considere duas placas de metal planas paralelas com cargas opostas que são iguais em módulo. Isso é um *capacitor* ou *condensador* (Fig. 13.22). O campo elétrico E na região entre as placas é constante. (Veja *Halliday e Resnick*, seção 30-2, para a prova.) Seja x a direção perpendicular às placas. A integração de $E_x = -\partial\phi/\partial x$ com $E_x = E$ = constante dá, para a diferença de potencial $\Delta\phi$ entre as placas,

$$|\Delta\phi| = Ed \tag{13.84}$$

em que d é a distância entre as placas.

Quando uma substância não condutora (um **dielétrico**) é colocada entre as placas, o não condutor fica polarizado, como resultado de dois efeitos: (1) O campo elétrico das placas tende a orientar os dipolos permanentes do dielétrico, de forma que as extremidades negativas dos momentos fiquem na direção da placa positiva. O grau de orientação mostrado na Fig. 13.22*b* está muito exagerado. A orientação está longe de ser completa, pois a ela se opõe o movimento térmico aleatório das moléculas. (2) O campo elétrico das placas produz momentos de dipolo induzidos $\boldsymbol{\mu}_{ind}$ que são orientados com suas extremidades negativas na direção da placa positiva. Para um dielétrico cujas moléculas têm momento de dipolo permanente zero, a **polarização de orientação** (efeito 1) está ausente. A **polarização induzida** (ou **distorção**) (efeito 2) está sempre presente.

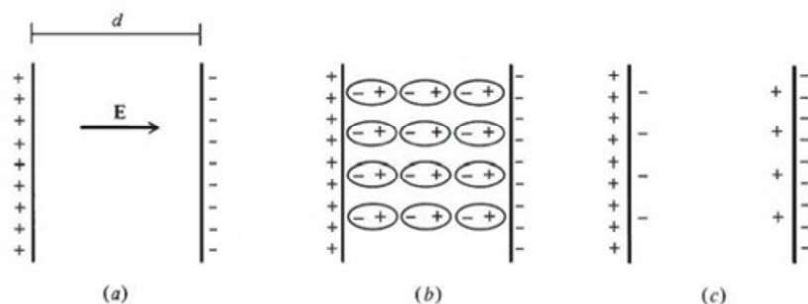



Figura 13.22

(*a*) Um capacitor. (*b*) Orientação de dipolos moleculares de um dielétrico em um capacitor. (*c*) Cargas superficiais resultantes da polarização do dielétrico.

Para qualquer pequeno volume do seio da fase do dielétrico polarizado, a carga líquida é zero. No entanto, por causa da polarização, existe uma carga negativa na superfície do dielétrico em contato com a placa positiva e uma carga positiva na superfície oposta do dielétrico (Fig. 13.22*c*). Essas cargas superficiais cancelam parcialmente o efeito das cargas nas placas metálicas, produzindo, daí, o campo elétrico na região entre as placas e reduzindo a diferença de potencial entre elas.

Constantes Dielétricas

A **constante dielétrica** (ou **permissividade relativa**) ε_r de um dielétrico é definida por $\varepsilon_r \equiv E_0/E$, na qual E_0 e E são os campos elétricos no espaço entre as placas de um condensador quando as placas estão separadas por um vácuo e pelo dielétrico, respectivamente. A Eq. (13.84) dá $E_0/E = \Delta\phi_0/\Delta\phi$, na qual $\Delta\phi_0$ e $\Delta\phi$ são as diferenças de potencial entre as placas na ausência e na presença do dielétrico. Portanto,

$$\varepsilon_r \equiv E_0/E = \Delta\phi_0/\Delta\phi \tag{13.85}$$

Seja Q o valor absoluto da carga em uma das placas e seja $\mathscr{A}$ sua área. Na ausência de um dielétrico, o campo elétrico entre as placas é $E_0 = Q/\varepsilon_0\mathscr{A}$ [Eq. (30-2) no *Halliday e Resnick*]. Com um dielétrico entre as placas, seja Q_P o valor absoluto da carga em uma das superfícies do dielétrico polarizado. Q_P neutraliza parte da carga em cada placa, então o campo agora é $E = (Q - Q_P)/\varepsilon_0\mathscr{A}$. Sendo assim, $E_0/E = Q/(Q - Q_P) = \varepsilon_r$, em que foi empregada a (13.85). Portanto,

$$Q - Q_P = Q/\varepsilon_r \tag{13.86}$$

O desvio de ε_r de 1 é devido a dois efeitos: a polarização induzida e a orientação dos momentos de dipolo permanentes. Portanto, ε_r aumenta à medida que a polarizabilidade molecular α aumenta e ε_r aumenta à medida que o momento de dipolo elétrico molecular μ aumenta. Considerando a lei de distribuição de Boltzmann (Capítulo 21) para descrever a orientação dos dipolos no campo elétrico aplicado, pode-se mostrar que, para gases puros (polares ou apolares), em uma pressão baixa ou moderada e para líquidos e sólidos apolares

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \tag{13.87}$$

[Para a dedução, veja *McQuarrie* (1973), cap. 13.] Na **equação de Debye-Langevin** (13.87), M é a massa molar (não a massa molecular), ρ é a massa específica, k é a constante de Boltzmann (3.57), N_A é a constante de Avogadro e T é a temperatura. Pode-se mostrar que $(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)$ aumenta à medida que ε_r aumenta (Probl. 13.65).

A constante dielétrica ε_r pode ser medida usando a Eq. (13.85). A partir de (13.87), uma representação gráfica de $M\rho^{-1}(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)$ em função de $1/T$ é uma reta com coeficiente angular $N_A\mu^2/9\varepsilon_0 k$ e interseção $N_A\alpha/3\varepsilon_0$. Esse gráfico permite que α e μ das moléculas do gás sejam determinados.

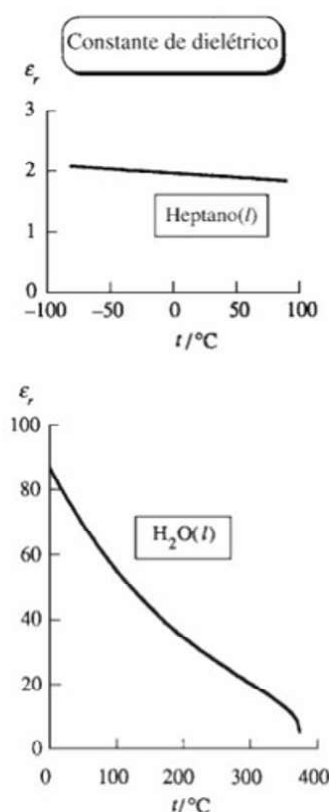
Devido às interações soluto-solvente, a equação de Debye−Langevin não é estritamente aplicável a soluções líquidas de moléculas polares em um solvente apolar, mas é frequentemente aplicada de forma modificada a tais soluções de forma a obter valores de μ aproximados. Existem muitas dessas modificações [veja H. B. Thompson, *J. Chem. Educ.*, **43**, 66 (1966)] e elas normalmente produzem momentos de dipolo com erros de cerca de 10 por cento.

Algumas constantes dielétricas para líquidos e sólidos a 25°C e 1 bar estão graficamente representadas na Fig. 13.23. As altas constantes dielétricas da H_2O e do HCN são devidas aos seus altos momentos de dipolo. A constante dielétrica de um cristal simples depende da sua orientação no capacitor. Os valores de ε_r geralmente são dados para uma mistura de pequenos cristais com orientações aleatórias.

Para os gases, ε_r é bastante próximo de 1, e $\varepsilon_r + 2$ pode ser tomado como 3 em (13.87). Uma vez que ρ é proporcional a P, a Eq. (13.87) mostra que $\varepsilon_r - 1$ para um gás aumenta essencialmente de forma linear com P, a T constante. Alguns valores de ε_r a 20°C e 1 bar são 1,00054 para o ar, 1,00092 para o CO_2, 1,0031 para o HBr e 1,0025 para o n-pentano.

Para os líquidos polares, ε_r diminui à medida que T aumenta (Fig. 13.24). Em temperaturas mais elevadas, o movimento térmico aleatório diminui a polarização de orientação. Para

Figura 13.23

Constantes dielétricas para alguns líquidos e sólidos a 25°C e 1 bar. A escala é logarítmica.

líquidos apolares, a polarização de orientação fica ausente; assim, ε_r varia apenas ligeiramente com T. Essa variação é devido à mudança de ρ com T na Eq. (13.87).

Considere duas cargas Q_1 e Q_2 imersas em um fluido dielétrico com constante dielétrica ε_r, e admita que as cargas estejam separadas por pelo menos diversas moléculas do dielétrico. A carga Q_1 polariza o dielétrico em sua vizinhança imediata. Seja Q_1 positiva. As cargas negativas dos dipolos orientados imediatamente adjacentes a Q_1 "neutralizam" parcialmente Q_1, dando a ela uma carga efetiva $Q_{efet} = Q_1 - Q_P$, na qual Q_P é a carga na "superfície" esférica do dielétrico que circunda imediatamente Q_1. Verifica-se que a Eq. (13.86) dá o resultado correto para a carga efetiva: $Q_{efet} = Q_1 - Q_P = Q_1/\varepsilon_r$. (Veja F. W. Sears, *Electricity and Magnetism*, Addison-Wesley, 1951, p. 190.) Em pontos não próximos demais de Q_1, o campo elétrico E, devido a Q_1 e às cargas induzidas da sua vizinhança, é igual a $Q_{efet}/4\pi\varepsilon_0 r^2$. Portanto,

$$E = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\frac{Q_1}{r^2} = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{Q_1}{r^2} \tag{13.88}$$

em que a *permissividade* ε do meio é definida por $\varepsilon \equiv \varepsilon_r\varepsilon_0$.

Agora, considere a força sobre Q_2. Essa força se deve à (*a*) carga Q_1, (*b*) carga induzida $-Q_P$ em torno de Q_1, e (*c*) carga induzida em torno de Q_2. A carga induzida em torno de Q_2 é esfericamente distribuída em torno de Q_2 e não produz qualquer força líquida sobre Q_2. Portanto, a força F sobre Q_2 é determinada a partir do campo (13.88), que resulta das cargas (*a*) e (*b*). As Eqs. (13.3) e (13.88) são

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\frac{|Q_1Q_2|}{r^2} \tag{13.89}$$

Em um fluido com constante dielétrica ε_r, a força sobre Q_2 é reduzida por um fator de $1/\varepsilon_r$ em comparação com a força no vácuo.

Como as forças intermoleculares são elétricas, a constante dielétrica ε_r de um solvente afeta as constantes de equilíbrio e as constantes de velocidade de reação. Lembre-se do maior grau de emparelhamento de íons dos eletrólitos em solventes com baixos valores de ε_r (Seção 10.8).

Figura 13.24

Constante dielétrica em função da temperatura para o heptano líquido a 1 atm e para água líquida saturada (água líquida sob sua própria pressão de vapor; Seção 8.3). Próximo de seu ponto crítico, a água é um bom solvente para compostos orgânicos.

13.15 BIOELETROQUÍMICA

Os fluidos nas células e na vizinhança delas em organismos vivos contêm quantidades significativas de eletrólitos dissolvidos. A molaridade eletrolítica total é normalmente 0,3 mol/dm³ para os fluidos dos mamíferos.

A Fig. 13.25 mostra um pedaço de tecido animal pinçado do fundo de uma câmara cheia de uma solução que tem a mesma composição do fluido extracelular do organismo. Penetrando a membrana de uma célula simples com uma microponte salina, estabelece-se a célula eletroquímica (13.79), na qual a fase β está no interior da célula biológica, a membrana é a membrana da célula, e a fase α é a solução do banho. A diferença de potencial medida é aquela entre o interior e o exterior da célula biológica, e é o potencial transmembrana. O potencial de membrana é mostrado em um osciloscópio. A microponte salina consiste em um vidro moldado em uma ponta finíssima e cheia de KCl aquoso concentrado.

As células mostram uma diferença de potencial $\phi^{int} - \phi^{ext}$ de -30 a -100 mV de um lado a outro de suas membranas, estando o interior da célula em um potencial menor que o exterior. Os valores típicos são -90 mV para células musculares em repouso, -70 mV para células nervosas em repouso e -40 mV para as células do fígado. Uma vez que existem diferenças de potencial na interfase nos organismos vivos, os organismos vivos são sistemas eletroquímicos (Seção 13.2).

Quando um impulso se propaga ao longo de uma célula nervosa ou quando uma célula muscular se contrai, o potencial transmembrana $\phi^{int} - \phi^{ext}$ se altera, ficando momentaneamente positivo. Os impulsos nervosos são transmitidos por mudanças dos potenciais de membrana das células nervosas. Os músculos se contraem devido a mudanças dos potenciais de membrana das células musculares. Nossa percepção do mundo externo através dos sentidos

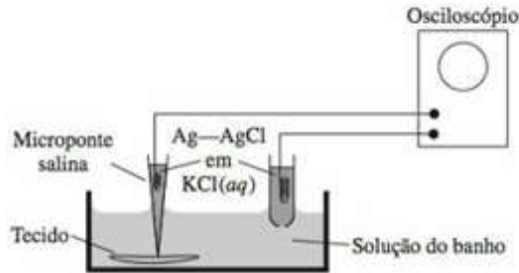



Figura 13.25

Medição do potencial transmembrana.

da visão, audição, tato etc., nossos processos de pensamento e nossas contrações musculares voluntárias e involuntárias estão todas internamente conectadas a diferenças de potencial na interfase. Um entendimento da vida requer um entendimento de como são mantidas essas diferenças de potencial e como elas podem ser alteradas.

A existência de diferenças de potencial transmembrana significa que existe uma dupla camada elétrica na membrana de cada célula. A dupla camada é aproximadamente equivalente a uma distribuição de dipolos elétricos na superfície da célula. Considere os músculos do coração. À medida que esses músculos se contraem e relaxam, as diferenças de potencial através da membrana de suas células mudam continuamente, e, dessa forma, o momento de dipolo total do coração muda, e assim se alteram o campo elétrico e o potencial elétrico produzido pelo coração. Um eletrocardiograma (ECG) mede a diferença de potencial elétrico entre os pontos na superfície do corpo como uma função do tempo. As mudanças dessas diferenças de potencial surgem das mudanças do momento de dipolo cardíaco. Um eletroencefalograma (EEG) registra a diferença de potencial que varia com o tempo entre dois pontos no couro cabeludo e reflete a atividade elétrica das células nervosas do cérebro.

Em 1943, Goldman usou uma abordagem de não equilíbrio e a suposição de uma variação linear de ϕ dentro da membrana para obter a seguinte expressão do potencial transmembrana de uma célula biológica:

$$\phi^{\text{int}} - \phi^{\text{ext}} \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{P(\text{K}^+)[\text{K}^+]^{\text{ext}} + P(\text{Na}^+)[\text{Na}^+]^{\text{ext}} + P(\text{Cl}^-)[\text{Cl}^-]^{\text{int}}}{P(\text{K}^+)[\text{K}^+]^{\text{int}} + P(\text{Na}^+)[\text{Na}^+]^{\text{int}} + P(\text{Cl}^-)[\text{Cl}^-]^{\text{ext}}} \tag{13.90}$$

em que $[\text{K}^+]^{\text{ext}}$ e $[\text{K}^+]^{\text{int}}$ são as concentrações molares K^+ fora e dentro da célula e $P(\text{K}^+)$ é a permeabilidade da membrana aos íons K^+. $P(\text{K}^+)$ é definido como $D(\text{K}^+)/\tau$, em que $D(\text{K}^+)$ é o coeficiente de difusão de K^+ através da membrana de espessura τ. Os coeficientes de difusão são definidos na Seção 15.4. Para a dedução de (13.90), veja *Eyring, Henderson e Jost*, vol. IXB, cap. 11.

Uma membrana de célula nervosa é permeável a todos os três íons K^+, Na^+ e Cl^-. Para uma célula nervosa em repouso de uma lula, observa-se que $P(\text{K}^+)/P(\text{Cl}^-) \approx 2$ e $P(\text{K}^+)/P(\text{Na}^+) \approx 25$. Para as células nervosas da lula, as concentrações observadas em mmol/dm^3 são $[\text{K}^+]^{\text{int}} = 410$, $[\text{Na}^+]^{\text{int}} = 49$, $[\text{Cl}^-]^{\text{int}} = 40$, $[\text{K}^+]^{\text{ext}} = 10$, $[\text{Na}^+]^{\text{ext}} = 460$, $[\text{Cl}^-]^{\text{ext}} = 540$. Esses três íons são os principais íons inorgânicos. Dentro da célula, há também uma concentração substancial de ânions orgânicos (proteínas com carga, fosfatos orgânicos e ânions de ácidos orgânicos); esses têm permeabilidades bastante baixas.

Podemos considerar a equação de Nernst (13.78) com coeficientes de atividade omitidos para ver que íons estão em equilíbrio eletroquímico através da membrana. As concentrações anteriores dão os seguintes valores de $\Delta\phi$ de *equilíbrio* a 25°C:

$$\Delta\phi_{\text{eq}}(\text{K}^+) = -95 \text{ mV}, \qquad \Delta\phi_{\text{eq}}(\text{Na}^+) = +57 \text{ mV}, \qquad \Delta\phi_{\text{eq}}(\text{Cl}^-) = -67 \text{ mV}$$

O potencial transmembrana observado para uma célula nervosa de uma lula em repouso é -70 mV a 25°C. Assim, o Cl^- está em equilíbrio eletroquímico, mas K^+ e Na^+ não estão.

Para o potencial de membrana de -70 mV, a Eq. (13.78) dá as seguintes razões entre as concentrações de equilíbrio a 25°C: $c^{\text{ext}}/c^{\text{int}} = 1{:}15$ para íons com $z = +1$; $c^{\text{ext}}/c^{\text{int}} = 15{:}1$ para íons com $z = -1$. As razões entre concentração reais são 1:41 para o K^+, 9:1 para o Na^+ e 14:1 para o Cl^-. Dessa maneira, o Na^+ continuamente flui espontaneamente para dentro da célula e o K^+ flui espontaneamente para fora. [Temos $\tilde{\mu}^{\text{ext}}(\text{Na}^+) > \tilde{\mu}^{\text{int}}(\text{Na}^+)$.] As concentrações observadas para o Na^+ e o K^+, no estado estacionário, são mantidas por um processo de

transporte ativo que utiliza parte da energia metabólica da célula para "bombear" continuamente o Na^+ para fora da célula e o K^+ para dentro dela (Seção 12.4).

Um impulso nervoso é uma variação curta (1 ms) do potencial transmembrana. Essa variação viaja ao longo da fibra nervosa com 10^3 a 10^4 cm/s, dependendo da espécie e do tipo de nervo. A variação de $\Delta\phi$ é iniciada por um aumento local da permeabilidade da membrana ao Na^+, com $P(Na^+)/P(K^+)$ chegando a cerca de 20. Com $P(Na^+)$ muito maior que $P(K^+)$ e $P(Cl^-)$ em (13.90), o potencial de membrana se move na direção do valor de $\Delta\phi_{eq}(Na^+)$ de +60 mV. O valor de pico observado de $\Delta\phi$ é +40 ou 50 mV durante a passagem de um impulso nervoso. Após ser atingido esse pico, o $P(Na^+)$ diminui e o potencial volta na direção de seu valor de repouso de −70 mV.

13.16 RESUMO

A diferença de potencial elétrico $\phi_b - \phi_a$ entre dois pontos é o trabalho reversível por unidade de carga para mover uma carga de a para b.

Um sistema eletroquímico é aquele com uma diferença do potencial elétrico entre duas ou mais de suas fases. Essas diferenças de potencial são devidas à transferência de carga entre as fases, à orientação e polarização das moléculas na região da interfase e à adsorção desigual de íons positivos e negativos na região da interfase. A diferença de potencial entre as fases é mensurável somente se as fases têm a mesma composição química.

A existência de diferenças de potencial entre as fases de um sistema eletroquímico requer que o potencial eletroquímico $\tilde{\mu}_i$ substitua o potencial químico μ_i em todas as equações de termodinâmica. Temos $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_iF\phi^\alpha$, na qual z_iF é a carga molar da espécie i e ϕ^α é o potencial elétrico da fase α. A condição de equilíbrio das fases é $\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta$.

As fases de uma célula galvânica podem ser simbolizadas por T-E-I-E′-T′, em que I é um condutor iônico (por exemplo, uma solução eletrolítica ou duas soluções eletrolíticas ligadas por uma ponte salina), E e E′ são os eletrodos e T e T′ são os terminais, que são feitos do mesmo metal. A diferença de potencial entre T e T′ é o somatório das diferenças de potencial entre as fases adjacentes da célula. A fem $\mathscr{E}$ de uma célula galvânica é definida como $\mathscr{E} \equiv \phi_R - \phi_L$, sendo ϕ_R e ϕ_L os potenciais elétricos de circuito aberto dos terminais da direita e esquerda do diagrama de célula. A fem de uma célula galvânica reversível é dada pela equação de Nernst (13.43). Se a célula contém uma junção líquida, o potencial $\mathscr{E}_J$ de junção líquida é adicionado ao lado direito da equação de Nernst. O potencial-padrão $\mathscr{E}°$ da célula satisfaz a $\Delta G° = -nF\mathscr{E}°$, em que $\Delta G°$ é para a reação química da célula e n é o número de elétrons na reação eletroquímica da célula.

O potencial-padrão de eletrodo para uma meia-reação de eletrodo é definido como o potencial-padrão $\mathscr{E}°$ de uma célula com o eletrodo de hidrogênio à esquerda do seu diagrama e o eletrodo em questão à direita. O potencial-padrão do eletrodo de hidrogênio é 0. A fem padrão de qualquer célula é dada por $\mathscr{E}° = \mathscr{E}_R^\circ - \mathscr{E}_L^\circ$, sendo $\mathscr{E}_R^\circ$ e $\mathscr{E}_L^\circ$ os potenciais-padrão de eletrodo (potenciais de redução) para as meias-células à direita e à esquerda do diagrama de célula.

As fem de célula e suas derivadas da temperatura podem ser empregadas para determinar os coeficientes de atividade dos eletrodos, pH, $\Delta G°$, $\Delta H°$, $\Delta S°$ e $K°$ das reações.

O momento de dipolo elétrico μ de uma molécula neutra é $\boldsymbol{\mu} \equiv \sum_i Q_i\mathbf{r}_i$, no qual $\mathbf{r}_i$ é o vetor da origem até a carga Q_i. Quando uma molécula é colocada em um campo elétrico **E**, sua distribuição de carga é polarizada e ela adquire um momento de dipolo induzido $\boldsymbol{\mu}_{ind}$ dado por $\boldsymbol{\mu}_{ind} = \alpha\mathbf{E}$, em que α é a polarizabilidade elétrica da molécula.

Quando duas cargas são imersas em um fluido não condutor (dielétrico) com uma constante dielétrica ε_r, a polarização do fluido reduz a força sobre cada carga pelo fator $1/\varepsilon_r$ comparado com quando as cargas estão no vácuo. O momento de dipolo e polarizabilidade de uma molécula podem ser determinados a partir de medições da constante dielétrica como uma função da temperatura utilizando-se a equação de Debye-Langevin.

Os tipos importantes de cálculos discutidos no presente capítulo incluem:

- Cálculo de $\mathscr{E}°$ de uma reação de célula considerando $\Delta G° = -nF\mathscr{E}°$.
- Cálculo de $\mathscr{E}°$ a partir de uma tabela de potenciais-padrão de eletrodo considerando $\mathscr{E}° = \mathscr{E}_R^\circ - \mathscr{E}_L^\circ$.

- Cálculo da fem $\mathscr{E}$ de uma célula galvânica reversível usando a equação de Nernst $\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - (RT/nF) \ln Q$, em que $Q \equiv \Pi_i (a_i)^{\nu_i}$. O produto das atividades eletrolíticas que ocorre na equação de Nernst é obtido aplicando-se a Eq. (13.46).
- Cálculo de ΔG°, ΔS° e ΔH° de uma reação da célula usando dados de $\mathscr{E}^\circ$ em função de T.
- Cálculo de constantes de equilíbrio a partir de dados de $\mathscr{E}^\circ$ considerando $\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ$ e $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$.
- Cálculo de coeficientes de atividade eletrolítica a partir de dados da fem da célula empregando a equação de Nernst.
- Cálculo de μ e α a partir de dados de ε_r em função de T empregando a equação de Debye-Langevin.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA E FONTES DE DADOS

Kirkwood e Oppenheim, cap. 13; *Guggenheim*, cap. 8; *Denbigh*, seções 4.14, 4.15 e 10.15; *McGlashan*, cap. 19; *Bockris e Reddy*, caps. 7 e 8; *Ives and Janz*; *Bates*; *Robinson e Stokes*, cap. 8.

Potenciais-padrão de eletrodo: S. G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1 (1989).

Constantes dielétricas: *Landolt-Börnstein*, 6.ed., vol. II, pt 6, pp. 449-908.

Polarizabilidades: *Landolt-Börnstein*, 6.ed., vol. I, pt 3, pp. 509-512.

PROBLEMAS

Seção 13.1

13.1 Quais das seguintes grandezas são vetores? (*a*) O campo elétrico. (*b*) O potencial elétrico.

13.2 Verdadeiro ou falso? (*a*) O campo elétrico devido a uma carga positiva é dirigido para longe da carga, e o campo elétrico devido a uma carga negativa é dirigido na direção da carga. (*b*) O potencial elétrico aumenta à medida que se chega mais perto de uma carga positiva. (*c*) O potencial elétrico em um ponto a meio caminho entre um próton e um elétron é zero.

13.3 Calcule a força que um núcleo de He exerce sobre um elétron a 1,0 Å de distância.

13.4 Calcule a magnitude do campo elétrico de um próton a uma distância de (*a*) 2,0 Å; (*b*) 4,0 Å.

13.5 Calcule a diferença de potencial elétrico entre dois pontos que estão a 4,0 e 2,0 Å de distância de um próton.

Seção 13.2

13.6 Verdadeiro ou falso? (*a*) A constante de Faraday é igual à carga por mol de elétrons. (*b*) No presente capítulo, *e* significa carga sobre um elétron.

13.7 Calcule a carga em (*a*) 3,00 mol de íons Hg_2^{2+}; (*b*) 0,600 mol de elétrons.

Seção 13.3

13.8 Verdadeiro ou falso? Em um sistema eletroquímico, $(\partial G^\alpha / \partial n_i^\alpha)_{T,P,n_{j\neq i}^\alpha} = \tilde{\mu}_i^\alpha$.

13.9 Os cálculos teóricos indicam que, para o Li e Rb em contato a 25°C, a diferença de potencial é $\phi(\text{Li}) - \phi(\text{Rb}) \approx 0,1$ V. Estime a diferença de potencial químico entre os elétrons no Li e os elétrons no Rb.

Seção 13.4

13.10 Verdadeiro ou falso? (*a*) A fem da célula de Daniell é igual à diferença de potencial em circuito aberto entre o pedaço de cobre mergulhado na solução de $CuSO_4$ e o Zn mergulhado na solução de $ZnSO_4$. (*b*) A fem de uma célula galvânica é a diferença de potencial em circuito aberto entre duas fases cujas composições químicas diferem de forma insignificante uma da outra. (c) Na reação química espontânea de uma célula galvânica, os elétrons fluem do catodo para o anodo.

13.11 Para uma certa célula de Daniell em circuito aberto e com o diagrama (13.26), suponha que o seguinte seja verdade: Para o eletrodo de cobre, ϕ é 0,3 V mais alto que ϕ para a solução de $CuSO_4(aq)$; para a solução de $ZnSO_4(aq)$, ϕ é 0,1 V maior que ϕ para a solução de $CuSO_4(aq)$; o eletrodo de Zn e a solução de $ZnSO_4(aq)$ estão ao mesmo potencial elétrico; para o terminal de Cu′, ϕ é 0,2 V inferior ao ϕ para o eletrodo de Zn. Determine a fem dessa célula.

Seção 13.6

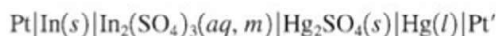
13.12 Verdadeiro ou falso? (*a*) Aumentar a atividade de um produto da reação química da célula deve diminuir a fem da célula. (*b*) O número de carga *n* da reação da célula é um número positivo sem unidades. (*c*) Se dobrarmos todos os coeficientes em uma reação de célula, o número de carga *n* é duplicado e a fem permanece inalterada. (*d*) A fem padrão $\mathscr{E}^\circ$ de uma célula galvânica é o valor limite de $\mathscr{E}$ tomado à medida que todas as molalidades tendem a zero.

13.13 Dê o número de carga *n* para cada uma das reações: (*a*) $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$; (*b*) $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Br_2 \rightarrow HBr$; (*c*) $2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$; (*d*) $3Zn + 2Al^{3+} \rightarrow 3Zn^{2+} + 2Al$; (*e*) $Hg_2Cl_2 + H_2 \rightarrow 2Hg + 2Cl^- + 2H^+$.

13.14 Considere os dados do Apêndice para determinar $\mathscr{E}^\circ_{298}$ para $N_2O_4(g) + Cu^{2+}(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow Cu + 4H^+(aq) + 2NO_3^-(aq)$.

13.15 Suponha que adicionemos uma pitada de sal (NaCl) à solução de $CuSO_4$ da célula (13.52) termostatizada a 25°C. (*a*) $\mathscr{E}$ é alterado? Explique. (*b*) $\mathscr{E}°$ é alterado? Explique.

13.16 Expresse a fem da célula

$$Pt|In(s)|In_2(SO_4)_3(aq, m)|Hg_2SO_4(s)|Hg(l)|Pt'$$

em termos de $\mathscr{E}°$, T e $\gamma_\pm$ e m do $In_2(SO_4)_3(aq)$.

13.17 Para a célula (13.32), as fems, a 60°C e 1 bar de pressão de H_2, em função da molalidade m do HCl, são:

m/(mol kg^{-1})	0,001	0,002	0,005	0,1
$\mathscr{E}$/V	0,5951	0,5561	0,5050	0,3426

(*a*) Use um método gráfico para determinar $\mathscr{E}°$ a 60°C. (*b*) Calcule os coeficientes de atividade iônica médios do HCl(*aq*) a 60°C para m = 0,005 mol/kg e 0,1 mol/kg.

13.18 O segundo coeficiente do virial do $H_2(g)$ a 25°C é B = 14,0 cm³/mol. (*a*) Considere a expressão (10.105) de ln ϕ para calcular a fugacidade do $H_2(g)$ a 25°C e 1 bar; ignore os termos após $B^{\dagger}P$. (*b*) Calcule o erro em $\mathscr{E}_{298}$ de uma célula que emprega o eletrodo de hidrogênio, a 25°C e 1 bar, se f_{H_2} for substituído por P_{H_2} na equação de Nernst.

13.19 Foi especificado na Seção 13.4 que os terminais de uma célula galvânica têm de ser feitos do mesmo metal. Pode-se imaginar se a fem da célula depende da natureza desse metal. Explique como a Eq. (13.39) mostra que a fem de uma célula é independente de qual metal é empregado para os terminais.

13.20 Suponha que a reação eletroquímica de uma célula seja multiplicada por 2. Que efeito isso tem em cada uma das seguintes grandezas na equação de Nernst: (*a*) n; (*b*) Q; (*c*) ln Q; (*d*) $\mathscr{E}$?

13.21 Considere a célula de Daniell (13.26). (*a*) Aplique a Eq. (13.21) ao equilíbrio eletroquímico Cu $\rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2e^-(Cu)$ na interface Cu—$CuSO_4(aq)$ para mostrar que

$$\phi(Cu) - \phi(aq.\ CuSO_4) = [\mu^{aq}(Cu^{2+}) - \mu(Cu) + 2\mu^{Cu}(e^-)]/2F$$

(*b*) Encontre uma equação semelhante para $\phi(Zn) - \phi$(ZnSO4 aq.). (*c*) Encontre uma equação semelhante para $\phi(Cu') - \phi(Zn)$. (*d*) Substitua os resultados de (*a*), (*b*) e (*c*) na Eq. (13.25) e considere a Eq. (11.2) para mostrar que o resultado para a fem da célula é a Eq. (13.51).

13.22 Para o eletrólito $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$, empregue as Eqs. (10.4), (10.38) e (10.44) para mostrar que $a_i = (a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-}$. Combinando essa equação com a equação $a_i = (\nu_\pm\gamma_\pm m_i/m°)^{\nu}$ [Eq. (10.52)], obtemos a Eq. (13.46).

Seção 13.7

13.23 Verdadeiro ou falso? (*a*) Quando uma meia-reação é multiplicada por 2, seu potencial de redução-padrão $\mathscr{E}°$ é multiplicado por 2. (*b*) Na equação $\mathscr{E}° = \mathscr{E}°_R - \mathscr{E}°_L$, $\mathscr{E}°_R$ e $\mathscr{E}°_L$ são potenciais de redução.

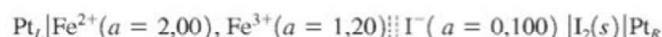
13.24 (*a*) Use os dados do Apêndice para determinar $\mathscr{E}_{298}$ para a reação $3Cu^{2+}(aq) + 2Fe(s) \rightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 3Cu(s)$. (*b*) Considere os dados da Tabela 13.1 para responder à questão em (*a*).

13.25 (*a*) O $\mathscr{E}°$ da célula calomelano|A constituída de um eletrodo de calomelano e um eletrodo A é −1978 mV a 25°C. Determine o potencial-padrão do eletrodo A a 25°C. (*b*) A 43°C, a célula calomelano|B tem $\mathscr{E}°$ = −0,80 V e a célula A|calomelano tem $\mathscr{E}°$ = 1,70 V. Determine $\mathscr{E}°$ para a célula B|A a 43°C.

13.26 Que valores do quociente Q de atividade são exigidos para que a célula (13.32) tenha os seguintes valores de fem a 25°C: (*a*) −1,00 V; (*b*) 1,00 V?

13.27 Se a célula (13.32) tem a(HCl) = 1,00, que valor de $P(H_2)$ é necessário para tornar a fem da célula a 25°C igual a (*a*) −0,300 V; (*b*) 0,300 V?

13.28 Para a célula

$$Pt_L|Fe^{2+}(a = 2{,}00), Fe^{3+}(a = 1{,}20)\vdots\vdots I^-(a = 0{,}100)|I_2(s)|Pt_R$$

(*a*) escreva a reação de célula; (*b*) calcule $\mathscr{E}_{298}$, supondo que o potencial resultante da junção líquida seja insignificante. (*c*) Que terminal está em potencial mais alto? (*d*) Quando a célula é conectada a um circuito, para que terminal os elétrons fluem a partir da carga?

13.29 Para a célula

$$Cu|CuSO_4(1{,}00\ mol/kg)|Hg_2SO_4(s)|Hg|Cu'$$

(*a*) escreva a reação de célula; (*b*) calcule $\mathscr{E}$ a 25°C e 1 bar, dado que $\gamma_\pm$ do $CuSO_4$ é 0,043 para essas condições; (*c*) calcule o valor errado de $\mathscr{E}$ que seria obtido se o coeficiente de atividade do $CuSO_4$ fosse tomado como 1.

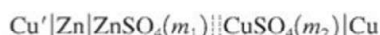
13.30 Calcule $\mathscr{E}_{298}$ para a célula

$$Cu_L|Zn|ZnCl_2(0{,}0100\ mol/kg)|AgCl(s)|Ag|Pt|Cu_R$$

dado que $\gamma_\pm$ do $ZnCl_2$ é 0,708 nessa molalidade e temperatura.

13.31 O cálculo de $\mathscr{E}°$ de uma *meia*-reação a partir de valores de $\mathscr{E}°$ de duas meias-reações relacionadas é uma questão um pouco delicada. Dado que, a 25°C, $\mathscr{E}°$ = −0,424 V para $Cr^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Cr^{2+}(aq)$ e $\mathscr{E}°$ = −0,90 V para $Cr^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cr$, determine $\mathscr{E}°$ a 25°C para $Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Cr$. (*Sugestão*: Combine as duas meias-reações para obter a terceira, e combine os valores de $\Delta G°$; então, determine, $\mathscr{E}°$.)

13.32 Considere a célula de Daniell

$$Cu'|Zn|ZnSO_4(m_1)\vdots\vdots CuSO_4(m_2)|Cu$$

com m_1 = 0,00200 mol/kg e m_2 = 0,00100 mol/kg. A reação química da célula é $Zn + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu$. Estime o $\mathscr{E}$ dessa célula, a 25°C, usando a equação de Davies para determinar os coeficientes de atividade e supondo que a ponte salina torne $\mathscr{E}_J$ insignificante; ignore o emparelhamento de íons.

13.33 Considerando as meias-células listadas na Tabela 13.1, escreva o diagrama de uma célula química sem junção líquida cujo eletrólito é (*a*) KCl(*aq*); (*b*) $H_2SO_4(aq)$.

13.34 Considerando as meias-células listadas na Tabela 13.1, escreva o diagrama de três células químicas diferentes sem junções líquidas que tenham HCl(*aq*) como eletrólito.

13.35 Para a célula

$$Ag_L|AgNO_3(0{,}0100\ mol/\ kg)\vdots\vdots AgNO_3(0{,}0500\ mol/\ kg)|Ag_R$$

(*a*) use a equação de Davies para determinar $\mathscr{E}_{298}$; ignore o emparelhamento de íons e suponha que a ponte salina torne desprezível o potencial global de junção líquida. (*b*) Que terminal está no potencial mais alto? (*c*) Quando a célula é conectada a um circuito, para que terminal os elétrons fluem a partir da carga?

13.36 Calcule a fem da célula (13.59) a 85°C, se $P_L = 2521$ torr, $P_R = 666$ torr e $m(\text{HCl}) = 0{,}200$ mol/kg.

Seção 13.9

13.37 Verdadeiro ou falso? (*a*) Dobrar os coeficientes em uma reação química leva o valor da constante de equilíbrio ao quadrado, duplica $\Delta G°$ e não altera $\mathscr{E}°$. (*b*) A reação química de uma célula galvânica tem de ser uma reação de oxidação—redução.

13.38 Para a célula a 25°C e 1 bar

$$\text{Pt}|\text{Ag}|\text{AgCl}(s)|\text{HCl}(aq)|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)|\text{Hg}|\text{Pt}'$$

(a) escreva a reação da célula; (b) use a Tabela 13.1 para determinar a fem se a molalidade do HCl é 0,100 mol/kg; (c) determine a fem se a molalidade do HCl é 1,00 mol/kg. (d) Para essa célula, $(\partial\mathscr{E}/\partial T)_P = 0{,}338$ mV/K a 25°C e 1 bar. Determine $\Delta G°$, $\Delta H°$ e $\Delta S°$ para a reação da célula a 25°C.

13.39 Determine $K°$ a 25°C para $2\text{H}^+(aq) + \text{D}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{D}^+(aq)$ empregando os dados da Tabela 13.1.

13.40 Utilize os dados da Tabela 13.1 e a convenção (10.85) para determinar $\Delta_f G°_{298}$ para (*a*) $Na^+(aq)$; (*b*) $Cl^-(aq)$; (*c*) $Cu^{2+}(aq)$.

13.41 Use os dados da Tabela 13.1 para calcular o $K°_{ps}$ do PbI_2 na água a 25°C.

13.42 Considere a Tabela 13.1 para calcular $\Delta G°$ e $K°$ a 298 K para (*a*) $\text{Cl}_2(g) + 2\text{Br}^-(aq) \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(aq) + \text{Br}_2(l)$; (*b*) $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) + \text{Br}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Cl}^-(aq) + \frac{1}{2}\text{Br}_2(l)$; (*c*) $2\text{Ag} + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{AgCl}(s)$; (*d*) $2\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Cl}_2(g)$; (e) $3\text{Fe}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+}(aq)$.

13.43 Os valores medidos de $\mathscr{E}°/\text{V}$ para a célula de hidrogênio, Ag—AgCl (13.32) a 0°C, 10°C, 20°C,..., 70°C são 0,23638, 0,23126, 0,22540, 0,21887, 0,21190, 0,20431, 0,19630, 0,18762. Utilize uma planilha eletrônica para efetuar o ajuste dos mínimos quadrados desses dados à Eq. (13.67). Os valores dos coeficientes que você encontrar vão diferir daqueles na (13.68) porque o ajuste (12.68) emprega dados adicionais.

13.44 Considerando somente os eletrodos listados na Tabela 13.1, construa três células diferentes que apresentem, cada uma, a reação de célula $3\text{Fe}^{2+}(aq) \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}(aq) + \text{Fe}(s)$. Calcule $\mathscr{E}°$, $n\mathscr{E}°$ e $\Delta G°$ para cada uma dessas células a 25°C e 1 bar.

13.45 Para a célula $\text{Pt}|\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}\vdots\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}'$, observa-se que $(\partial\mathscr{E}°/\partial T)_P = 1{,}14$ mV/K a 25°C. (*a*) Escreva a reação da célula utilizando os menores números inteiros possíveis como coeficientes estequiométricos. (*b*) Com a ajuda dos dados da Tabela 13.1, calcule $\Delta S°$, $\Delta G°$ e $\Delta H°$ para a reação da célula a 25°C.

13.46 Aplique os dados da Eq. (13.68) para determinar $\Delta G°$, $\Delta H°$, $\Delta S°$ e $\Delta C_P°$ a 10°C para a reação $\text{H}_2(g) + 2\text{AgCl}(s) \rightarrow 2\text{Ag}(s) + 2\text{HCl}(aq)$.

13.47 O produto da solubilidade para o AgI na água a 25°C é $8{,}2 \times 10^{-17}$. Considere os dados da Tabela 13.1 para determinar $\mathscr{E}°$ para o eletrodo de Ag—AgI a 25°C.

13.48 A célula

$$\text{Pt}|\text{H}_2(1\text{ bar})|\text{HBr}(aq)|\text{AgBr}(s)|\text{Ag}|\text{Pt}'$$

a 25°C com molalidade do HBr de 0,100 mol/kg tem $\mathscr{E} = 0{,}200$ V. Determine o coeficiente de atividade $\gamma\pm$ do HBr(aq) para essa molalidade.

13.49 Use os dados da Tabela 13.1 para calcular $\Delta_f G°_{298}$ do $\text{HCl}(aq)$ e do $\text{Cl}^-(aq)$.

13.50 Considere a célula a 1 bar de pressão de H_2

$$\text{Pt}|\text{H}_2(g)|\text{NaOH}(m_1), \text{NaCl}(m_2)|\text{AgCl}(s)|\text{Ag}|\text{Pt}'$$

(*a*) Mostre que $\mathscr{E} = \mathscr{E}° - RTF^{-1} \ln a(\text{H}^+)a(\text{Cl}^-)$ e que

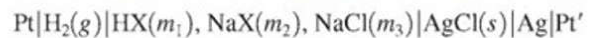
$$\mathscr{E} = \mathscr{E}° - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_w° a(\text{H}_2\text{O})\gamma(\text{Cl}^-)m(\text{Cl}^-)}{\gamma(\text{OH}^-)m(\text{OH}^-)}$$

onde $K_w°$ é a constante de ionização da água. (*b*) Para essa célula a 25°C, observa-se que

$$\mathscr{E} - \mathscr{E}° + RTF^{-1} \ln [m(\text{Cl}^-)/m(\text{OH}^-)]$$

se aproxima do limite 0,8279 V à medida que a força iônica tende a zero. Calcule $K_w°$ a 25°C.

13.51 Considere a célula a 1 bar de pressão de H_2

$$\text{Pt}|\text{H}_2(g)|\text{HX}(m_1), \text{NaX}(m_2), \text{NaCl}(m_3)|\text{AgCl}(s)|\text{Ag}|\text{Pt}'$$

onde o ânion X^- é o acetato, $C_2H_3O_2^-$. (*a*) Mostre que

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}° - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma(\text{Cl}^-)m(\text{Cl}^-)\gamma(\text{HX})m(\text{HX})K_a°}{\gamma(\text{X}^-)m(\text{X}^-)m°}$$

onde $K_a°$ é a constante de ionização do ácido fraco HX e $m° \equiv 1$ mol/kg. (*b*) O limite de força iônica zero de

$$\mathscr{E} - \mathscr{E}° + RTF^{-1} \ln [m(\text{HX})m(\text{Cl}^-)/m(\text{X}^-)m°]$$

a 25°C é 0,2814 V. Calcule $K_a°$ para o ácido acético a 25°C.

13.52 Um excesso de pó de Sn é adicionado a uma solução aquosa 0,100 mol/kg de $Pb(NO_3)_2$ a 25°C. Ignorando o emparelhamento de íons e omitindo os coeficientes de atividade, estime as molalidades de equilíbrio do Pb^{2+} e Sn^{2+}. Explique por que a omissão dos coeficientes de atividade é uma aproximação razoavelmente boa neste caso.

13.53 Para a célula (13.71), a fem observada a 25°C era de 612 mV. Quando a solução X foi substituída por uma solução tampão-padrão de fosfato, cujo pH atribuído é 6,86, a fem era de 741 mV. Determine o pH da solução X.

Seção 13.12

13.54 Uma solução contendo NaCl 0,100 mol/kg e KBr 0,200 mol/kg é separada por uma membrana permeável somente ao Na^+ de uma solução que é 0,150 mol/kg em $NaNO_3$ e 0,150 mol/kg em KNO_3. Calcule o potencial transmembrana a 25°C; enuncie e justifique quaisquer aproximações que fizer.

Seção 13.14

13.55 O momento de dipolo elétrico do HCl é $3{,}57 \times 10^{-30}$ C m, e seu comprimento de ligação é de 1,30 Å. Admitindo que a molécula consiste em cargas $+\delta$ e $-\delta$ separadas por 1,30 Å, determine δ. Também, calcule δ/e, no qual e é a carga de prótons.

13.56 Calcule o módulo e a direção do momento de dipolo elétrico de cada um dos seguintes sistemas: (*a*) uma carga $2e$ na origem, uma carga $-0{,}5e$ em $(-1{,}5$ Å, 0, 0), e uma carga $-1{,}5e$ em (1,0 Å, 0, 0); (*b*) uma carga $2e$ na origem, uma carga $-e$ em (1,0 Å, 0, 0), e uma carga $-e$ em (0, 1,0 Å, 0). (*c*) Repita o cálculo do sistema (*a*), mas coloque a origem na carga de $-1{,}5e$ e verifique se o resultado fica inalterado.

13.57 Prove que, para um sistema neutro, o momento de dipolo fica inalterado por uma mudança da origem.

13.58 Obtenha a Eq. (13.81) para o potencial elétrico de um dipolo de acordo com o que é visto a seguir. (*a*) Mostre que

$$1/r_2 - 1/r_1 = (r_1^2 - r_2^2)/r_1 r_2(r_1 + r_2)$$

(*b*) É claro que, para $r \ll d$, na Fig. 13.20*b*, temos $r_1 \approx r_2 \approx r$; assim, o denominador em (*a*) é aproximadamente $2r^3$. Também os ângulos PAD, PBD e PCD são aproximadamente iguais. Use a lei dos cossenos (veja algum texto de trigonometria) para mostrar que $r_1^2 - r_2^2 \approx 2rd \cos\theta$. (*c*) Considere os resultados de (*a*) e (*b*) para comprovar (13.81).

13.59 Calcule o trabalho necessário para aumentar a distância entre um íon K^+ e um íon Cl^- de 10 para 100 Å em (*a*) um vácuo, (*b*) água a 25°C (veja a Seção 10.7 para os dados).

13.60 Para o $CCl_4(l)$ a 20°C e 1 atm, $\varepsilon_r = 2{,}24$ e $\rho = 1{,}59$ g/cm³. Calcule α e $\alpha/4\pi\varepsilon_0$ para o CH_4.

13.61 (*a*) Para o $CH_4(g)$ a 0°C e 1,000 atm, $\varepsilon_r = 1{,}00094$. Calcule α e $\alpha/4\pi\varepsilon_0$ para o CH_4. (*b*) Calcule ε_r para o CH_4 a 100°C e 10,0 atm.

13.62 Os valores de $10^5(\varepsilon_r - 1)$ para $H_2O(g)$ a 1,000 atm em função de T são:

T/K	384,3	420,1	444,7	484,1	522,0
$10^5(\varepsilon_r - 1)$	546	466	412	353	302

Aplique um método gráfico para determinar o momento de dipolo e a polarizabilidade da H_2O.

13.63 Indique se cada uma das seguintes grandezas é uma propriedade molecular ou uma propriedade macroscópica: (*a*) μ; (*b*) α; (*c*) ε_r. Dê as unidades do SI de cada uma dessas propriedades.

13.64 Para cada um dos seguintes pares de líquidos, indique qual tem a constante dielétrica maior a uma dada temperatura. (*a*) CS_2 ou CSe_2; (*b*) *n*-C_6H_{14} ou *n*-$C_{10}H_{22}$; (*c*) *o*-diclorobenzeno ou *p*-diclorobenzeno.

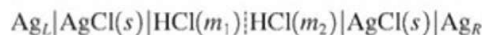
13.65 (*a*) Use o cálculo para mostrar que $(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)$ aumenta à medida que ε_r aumenta. (*b*) Quais são os valores mínimo e máximo possíveis de $(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)$?

Seção 13.15

13.66 Use a Eq. (13.90) e os dados que seguem essa equação para calcular o potencial de membrana da célula nervosa de uma lula em repouso a 25°C. Compare com o valor experimental de −70 mV.

Generalidades

13.67 Considere a célula

$$Ag_L|AgCl(s)|HCl(m_1)\vdots HCl(m_2)|AgCl(s)|Ag_R$$

com $m_1 = 0{,}0100$ mol/kg e $m_2 = 0{,}100$ mol/kg. Uma equação teórica dá a seguinte estimativa do potencial de junção líquida: $\mathscr{E}_J = -38$ mV. Empregue a equação de Davies para um único íon para calcular a fem dessa célula a 25°C.

13.68 Utilize a equação de Davies para estimar $-\log_{10} a(H^+)$ em uma solução aquosa de HCl 0,100 mol/kg a 25°C. Compare com o pH assinalado de 1,09 para essa solução.

13.69 Mostrou-se no Probl. 10.23 que $a_{c,i} = 0{,}997a_{m,i}$ em água a 25°C e 1 bar. Considere esse resultado para calcular a diferença $\mathscr{E}_m^\circ - \mathscr{E}_c^\circ$ a 25°C para a reação $2Ag + Cu^{2+}(aq) \rightarrow 2Ag^+(aq) + Cu$, em que $\mathscr{E}_m^\circ$ utiliza os estados-padrão na escala de molalidade e $\mathscr{E}_c^\circ$ utiliza estados-padrão na escala de concentração molar. (*Sugestão*: Use K°.) Dado que os erros em $\mathscr{E}^\circ$ são normalmente alguns milivolts, a diferença $\mathscr{E}_m^\circ - \mathscr{E}_c^\circ$ é significativa?

13.70 Dê as unidades do SI de (*a*) carga; (*b*) comprimento; (*c*) campo elétrico; (*d*) fem; (*e*) diferença de potencial elétrico; (*f*) momento de dipolo; (*g*) constante dielétrica; (*h*) potencial eletroquímico.

13.71 A célula de concentração (13.61) tem os mesmos tipos de meias-células, a saber, $Cu|CuSO_4(aq)$, mas tem uma fem não nula devido a diferenças das molalidades do $CuSO_4$. Explique como é possível para uma célula galvânica de $Cu_L|CuSO_4(aq)|Cu_R$, que contém apenas uma solução de $CuSO_4$, ter uma fem não nula.

CAPÍTULO 14

Teoria Cinética dos Gases

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

Este capítulo obtém as propriedades de um gás ideal com base em um modelo do gás como consistindo de moléculas esféricas obedecendo a mecânica clássica. As propriedades obtidas incluem a equação de estado (Seções 14.2 e 14.3), a distribuição de velocidades moleculares (Seção 14.4), a velocidade molecular média (Seção 14.5), velocidades de colisões moleculares e a distância média percorrida entre as colisões (Seção 14.7). Essas propriedades são importantes na discussão das velocidades das reações em fase gasosa (Capítulos 16 e 22) e no estudo das propriedades de transporte (por exemplo, fluxo de calor) em gases (Capítulo 15).

14.1 TEORIA CINÉTICA MOLECULAR DOS GASES

Os Capítulos de 1 a 12 utilizam principalmente uma abordagem macroscópica. O Capítulo 13 usa tanto a abordagem macroscópica como a abordagem molecular. Os capítulos restantes utilizam principalmente a abordagem molecular no estudo da físico-química.

Este capítulo e várias seções do próximo capítulo discutem a **teoria cinética molecular dos gases** (ou simplesmente, **teoria cinética**). A teoria cinética dos gases imagina um gás como constituído de um número imenso de moléculas cujo tamanho é pequeno comparado com a distância média entre elas. As moléculas se movem livre e rapidamente através do espaço. Embora essa imagem pareça óbvia atualmente, ela não era até cerca de 1850, quando a teoria cinética conseguiu ser aceita.

A teoria cinética começou com a dedução da lei de Boyle por Daniel Bernoulli, em 1738, utilizando as leis de Newton do movimento aplicadas às moléculas. O trabalho de Bernoulli foi ignorado por mais de 100 anos. Em 1845, John Waterston submeteu um artigo à *Royal Society of England*, onde desenvolvia corretamente muitos dos conceitos da teoria cinética. O artigo de Waterston foi rejeitado como sendo uma "tolice". As experiências de Joule demonstrando que o calor é uma forma de transferência de energia fizeram com que as ideias da teoria cinética parecessem plausíveis e, de 1848 a 1898, Joule, Clausius, Maxwell e Boltzmann desenvolveram a teoria cinética dos gases.

De 1870 a 1910 existiu uma controvérsia ferrenha entre as escolas da Energia e do Atomismo. Os Atomistas (liderados por Boltzmann) afirmavam que átomos e moléculas eram entidades reais, enquanto os partidários da Energia (Mach, Ostwald, Duhem) negavam a existência de átomos e moléculas e consideravam que a teoria cinética dos gases era um modelo mecânico que reproduzia as propriedades dos gases, mas que não correspondia à estrutura verdadeira da matéria. [O sociólogo de orientação Freudiana, Lewis Feuer, especula que a oposição de Mach ao atomismo era uma expressão inconsciente de revolta contra seu pai; a forma dos átomos relembrava inconscientemente a Mach a forma de testículos e "uma realidade desatomizada era uma projeção, podemos inferir, em que o próprio pai era efeminado." (L. Feuer, *Einstein and the Generations of Science*, Basic Books, 1974, p. 39.)]

Os ataques à teoria cinética dos gases levaram Boltzmann a escrever em 1898: "Eu estou consciente de ser somente um indivíduo lutando fracamente contra o fluxo do tempo. Mas ainda permanece em meu poder contribuir de tal modo que quando a teoria dos gases for novamente reavivada, não haverá muito para ser redescoberto." (*Lectures on Gas Theory*, S. G. Brush, University of California Press, 1964.) Algumas pessoas têm atribuído o suicídio de Boltzmann, em 1906, à depressão resultante dos ataques sobre a teoria cinética.

Em 1905, Einstein aplicou a teoria cinética ao movimento Browniano de partículas muito pequenas suspensas em um fluido (Seção 3.7). As equações teóricas de Einstein foram confirmadas pelas experiências de Perrin em 1908, convencendo desse modo os adeptos da Energia da realidade de átomos e moléculas.

A teoria cinética dos gases emprega uma imagem molecular para obter as propriedades macroscópicas da matéria sendo, dessa forma, um ramo da mecânica estatística.

Este capítulo considera que os gases estão em pressões baixas sendo, portanto, ideais. Como as moléculas estão afastadas entre si em baixas pressões, ignoramos as forças intermoleculares (exceto no momento da colisão entre duas moléculas; veja Seção 14.7). A teoria cinética dos gases admite que as moléculas obedecem às leis de Newton do movimento. Na realidade, as moléculas obedecem à mecânica quântica (Capítulo 17). A utilização da mecânica clássica conduz a resultados incorretos para a capacidade calorífica dos gases (Seção 14.10), mas é uma excelente aproximação quando se consideram propriedades tais como pressão e difusão.

14.2 PRESSÃO DE UM GÁS IDEAL

A pressão exercida por um gás sobre as paredes do seu recipiente é devida ao bombardeio das paredes pelas moléculas do gás. O número de moléculas em um gás é imenso (2×10^{19} em 1 cm^3 a 1 atm e 25°C), e o número de moléculas que colidem com uma parede do recipiente em um intervalo de tempo muito curto é muito grande [3×10^{17} colisões com uma parede de 1 cm^2 em 1 microsegundo para o O_2 a 1 atm e 25°C; veja Eq. (14.57)], de modo que as colisões individuais das moléculas resultam aparentemente em uma pressão constante sobre a parede.

Vamos considerar que o recipiente é uma caixa retangular com lados de comprimento l_x, l_y e l_z. Consideramos ainda que o vetor **v** é a *velocidade* [Eq. (2.2)] de uma dada molécula. As componentes de **v** nas direções x, y e z são v_x, v_y e v_z. Para encontrar essas componentes, posiciona-se o vetor **v** de modo que sua extremidade contrária à ponta da seta fique na origem das coordenadas e fazemos as projeções de **v** sobre os eixos x, y e z. A **velocidade** da partícula, v, é o módulo (comprimento) do vetor **v**. A aplicação do *teorema de Pitágoras* duas vezes na Fig. 14.1 dá que $v^2 = \overline{OC}^2 = \overline{OB}^2 + v_z^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$; assim,

Figura 14.1

Componentes da velocidade de uma molécula.

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \tag{14.1}^*$$

A velocidade **v** é um vetor. A velocidade v e as componentes da velocidade v_x, v_y e v_z são escalares. Uma componente da velocidade como, por exemplo, v_x, pode ser positiva, negativa ou zero (correspondendo ao movimento na direção positiva de x, ao movimento na direção negativa de x ou a nenhum movimento na direção x), mas v tem que ser por definição positiva ou zero.

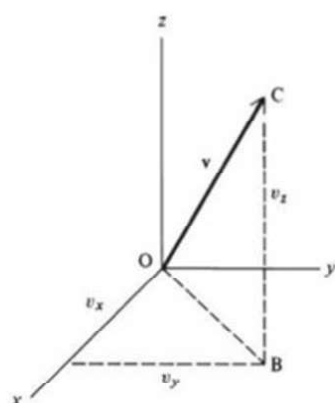
A energia cinética ε_{tr} (epsilon$_{tr}$) do movimento de uma molécula de massa m através do espaço é

$$\varepsilon_{tr} \equiv \tfrac{1}{2}mv^2 = \tfrac{1}{2}mv_x^2 + \tfrac{1}{2}mv_y^2 + \tfrac{1}{2}mv_z^2 \tag{14.2}^*$$

A energia ε_{tr} é denominada **energia de translação** da molécula (Fig. 2.14).

Vamos supor que o gás esteja em equilíbrio termodinâmico. Como o gás e suas vizinhanças estão em equilíbrio térmico, não há nenhuma transferência de energia líquida entre eles. Portanto, admite-se que ao colidir com a parede, uma molécula de gás não muda sua energia translacional.

Na realidade, uma molécula colidindo com a parede pode sofrer uma variação na ε_{tr}. Entretanto, para cada molécula que perde energia translacional para as moléculas da parede em uma colisão com a parede, outra molécula do gás ganhará energia translacional em uma colisão com a parede. Além da energia translacional, as moléculas do gás também têm energias rotacional e vibracional (Seção 2.11). Em uma colisão com a parede, alguma energia translacional da molécula pode ser transformada em energia rotacional e energia vibracional, ou vice-versa. Na média, tais transformações se compensam e as colisões com as paredes não causam nenhuma transferência líquida de energia entre translação e vibração–rotação em um gás em equilíbrio. Como a pressão é uma propriedade cujo valor é a média obtida para muitas colisões, admite-se que, em qualquer colisão com a parede, não há nenhuma variação na energia cinética de translação da molécula. Embora essa suposição seja falsa para uma molécula, ela é verdadeira para a média obtida considerando-se todas as moléculas e, portanto, dá o resultado correto para a pressão.

Suponhamos que $\langle F \rangle$ represente o valor médio de alguma propriedade dependente do tempo, $F(t)$. Para ajudar a encontrar a expressão para a pressão do gás, devemos encontrar uma

equação para o valor médio de $F(t)$ no intervalo de tempo de t_1 a t_2. O valor médio de uma grandeza é a soma de seus valores observados dividida pelo número de observações:

$$\langle F\rangle = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} F_i \tag{14.3}$$

onde os F_i são os valores observados. Para a função $F(t)$, há um número infinito de valores, pois existe um número infinito de tempos no intervalo de t_1 a t_2. Portanto, dividimos esse intervalo em um grande número n de subintervalos, cada um de duração Δt, e obtemos o limite quando $n \to \infty$ e $\Delta t \to 0$. Multiplicando e dividindo cada termo em (14.3) por Δt, temos

$$\langle F\rangle = \lim_{n\to\infty}\frac{1}{n\,\Delta t}\left[F(t_1)\,\Delta t + F(t_1+\Delta t)\Delta t + F(t_1 + 2\,\Delta t)\Delta t + \cdots + F(t_2)\Delta t\right]$$

O limite da grandeza entre chaves é, de acordo com a Eq. (1.59), a integral definida de F de t_1 até t_2. Também, $n\,\Delta t = t_2 - t_1$. Portanto, a média de $F(t)$ no tempo é

$$\langle F\rangle = \frac{1}{t_2 - t_1}\int_{t_1}^{t_2} F(t)\,dt \tag{14.4}$$

Ao longo deste capítulo, os símbolos ⟨⟩ representarão uma média, seja uma média no tempo, como em (14.4), seja uma média no número de moléculas, como em (14.8) e (14.10).

A Fig. 14.2 mostra uma molécula i colidindo com a parede W, em que W é paralela ao plano xz. Vamos supor que i tenha as componentes do vetor velocidade dadas por $v_{x,i}$, $v_{y,i}$, $v_{z,i}$ antes da colisão. Por simplicidade, consideramos que a molécula é refletida da parede no mesmo ângulo em que ela colidiu com a parede. (Como as paredes não são realmente inteiramente lisas, mas constituídas de moléculas, essa suposição não reflete a realidade.) Assim, a colisão muda $v_{y,i}$ para $-v_{y,i}$ e deixa $v_{x,i}$ e $v_{z,i}$ inalterados. Isso faz com que a velocidade da molécula $v_i^2 = v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2$ permaneça constante e sua energia translacional $\frac{1}{2}mv_i^2$ inalterada.

Para obter a pressão sobre a parede W, necessitamos da força perpendicular exercida pelas moléculas sobre esta parede. Consideremos o movimento da molécula i. Ela colide com W, a seguir se move para a direita, eventualmente colidindo com a parede W', a seguir se move para a esquerda colidindo novamente com W, e assim por diante. Podem ocorrer colisões com as paredes de cima, de baixo e dos lados entre as colisões com W e W', mas essas colisões não mudam $v_{y,i}$. Para os nossos propósitos, um "ciclo" de movimento da molécula i se estenderá de um tempo t_1, que precede de pouco uma colisão com W, até um tempo t_2, que precede de pouco a próxima colisão com W. Durante o intervalo de tempo muito curto em que i está colidindo com W, a segunda lei de Newton $F_y = ma_y$ dá a componente y da força atuando sobre i como sendo

$$F_{y,i} = ma_{y,i} = m\frac{dv_{y,i}}{dt} = \frac{d}{dt}(mv_{y,i}) = \frac{dp_{y,i}}{dt} \tag{14.5}$$

onde a componente y do momento (linear) é definida por $p_y \equiv mv_y$. [**O momento (linear) p** é um vetor definido por $\mathbf{p} \equiv m\mathbf{v}$.] Suponha que a colisão de i com W se estende do tempo t' até t''. A Eq. (14.5) dá $dp_{y,i} = F_{y,i}\,dt$. Integrando de t' até t'', obtemos $p_{y,i}(t'') - p_{y,i}(t') = \int_{t'}^{t''} F_{y,i}\,dt$. O momento y de i antes da colisão com a parede é $p_{y,i}(t') = mv_{y,i}$, e o momento y depois da colisão é $p_{y,i}(t'') = -mv_{y,i}$. Assim, $-2m_{y,i} = \int_{t'}^{t''} F_{y,i}\,dt$.

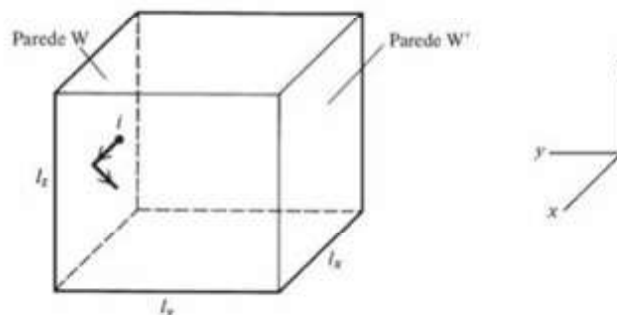



Figura 14.2

Molécula i colidindo com a parede W do recipiente.

Seja $F_{W,i}$ a força perpendicular sobre a parede W devido à colisão com a molécula i. A terceira lei de Newton (ação = reação) dá $F_{W,i} = -F_{y,i}$, de modo que $2mv_{y,i} = \int_{t'}^{t''} F_{W,i}\,dt$. Em qualquer instante do tempo entre t_1 e t_2, mas fora do intervalo de t' até t'', a força $F_{W,i}$ é zero, pois a molécula i não está colidindo com W durante esses instantes. Portanto, a integração pode ser estendida sobre todo o intervalo de t_1 até t_2 para dar $2mv_{y,i} = \int_{t_1}^{t_2} F_{W,i}\,dt$. A aplicação de (14.4) dá

$$2mv_{y,i} = \langle F_{W,i}\rangle(t_2 - t_1) \tag{14.6}$$

onde $< F_{W,i} >$ é a força perpendicular média exercida sobre a parede W pela molécula i.

O intervalo de tempo $t_2 - t_1$ é o tempo necessário para i se deslocar de uma distância $2l_y$ na direção y, assim como para voltar para W. Uma vez que $\Delta y = v_y\,\Delta t$, temos $t_2 - t_1 = 2l_y/v_{y,i}$ e (14.6) se transforma em

$$\langle F_{W,i}\rangle = mv_{y,i}^2/l_y$$

A média temporal da força total atuando sobre a parede W é determinada somando-se as forças médias devido às moléculas individuais. Se o número de moléculas do gás é N, então

$$\langle F_W\rangle = \sum_{i=1}^{N}\langle F_{W,i}\rangle = \sum_{i=1}^{N}\frac{mv_{y,i}^2}{l_y} = \frac{m}{l_y}\sum_{i=1}^{N} v_{y,i}^2$$

Veremos na Seção 14.4 que as moléculas não se movem todas com a mesma velocidade. O valor médio de v_y^2 para todas as moléculas é, de acordo com a definição [Eq. (14.3)], dado por $\langle v_y^2\rangle = N^{-1}\sum_i v_{y,i}^2$. Portanto, $\langle F_W\rangle = mN\langle v_y^2\rangle/l_y$.

A pressão P sobre W é igual à força perpendicular média $\langle F_W\rangle$ dividida pela área de W, que é dada por $l_x l_z$. Temos então que $P = \langle F_W\rangle/l_x l_z$ e

$$P = mN\langle v_y^2\rangle/V \qquad \text{gás ideal} \tag{14.7}$$

onde $V = l_x l_y l_z$ é o volume do recipiente.

Não há nada especial a respeito da direção y, de modo que as propriedades do gás têm que ser as mesmas em qualquer direção. Portanto,

$$\langle v_x^2\rangle = \langle v_y^2\rangle = \langle v_z^2\rangle \tag{14.8}$$

Além disso, a média do quadrado da velocidade das moléculas, $\langle v^2\rangle$, é [veja Eqs. (14.1) e (14.3)]

$$\langle v^2\rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\rangle \equiv \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2)$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_{x,i}^2 + \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_{y,i}^2 + \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_{z,i}^2 \tag{14.9}$$

$$\langle v^2\rangle = \langle v_x^2\rangle + \langle v_y^2\rangle + \langle v_z^2\rangle = 3\langle v_y^2\rangle \tag{14.10}$$

onde (14.8) foi empregada. Portanto, (14.7) se transforma em

$$P = \frac{mN\langle v^2\rangle}{3V} \qquad \text{gás ideal} \tag{14.11}$$

A Eq. (14.11) expressa a propriedade macroscópica da pressão em termos das propriedades moleculares m, N (o número de moléculas do gás) e $\langle v^2\rangle$.

A energia cinética translacional ε_{tr} da molécula i é $\frac{1}{2}mv_i^2$. A energia translacional média por molécula é

$$\langle \varepsilon_{tr}\rangle = \tfrac{1}{2}m\langle v^2\rangle \tag{14.12}$$

Esta equação dá $\langle v^2\rangle = 2\langle\varepsilon_{tr}\rangle/m$, de modo que a Eq. (14.11) pode ser escrita como $PV = \frac{2}{3}N\langle\varepsilon_{tr}\rangle$. A grandeza $N\langle\varepsilon_{tr}\rangle$ é a *energia cinética translacional total* E_{tr} das moléculas do gás. Portanto,

$$PV = \tfrac{2}{3}E_{tr} \qquad \text{gás ideal} \tag{14.13}$$

O tratamento dado anteriormente admitiu um gás puro com todas as moléculas tendo a mesma massa m. Se em vez disso tivermos uma mistura de gases b, c e d, então, em baixa pressão, as moléculas dos gases atuam, independentemente uma da outra, e a pressão P é a soma das pressões devido a cada espécie de molécula: $P = P_b + P_c + P_d$ (lei de Dalton). A partir de (14.11), $P_b = \frac{1}{3}N_b m_b \langle v_b^2 \rangle / V$, com equações semelhantes para P_c e P_d.

14.3 TEMPERATURA

Considere dois sistemas termodinâmicos 1 e 2 fluidos (líquido ou gás) em contato. Se as moléculas do sistema 1 têm uma energia cinética translacional média $\langle \varepsilon_{tr} \rangle_1$ que é maior do que a energia translacional média $\langle \varepsilon_{tr} \rangle_2$ das moléculas do sistema 2, as moléculas com mais energia do sistema 1 tenderão a perder energia translacional para as moléculas de 2 nas colisões entre elas. Essa transferência de energia ao nível molecular corresponderá ao fluxo de calor de 1 para 2 ao nível macroscópico. Somente se $\langle \varepsilon_{tr} \rangle_1 = \langle \varepsilon_{tr} \rangle_2$ não haverá nenhuma tendência para uma transferência líquida de energia ocorrer nas colisões 1-2. Mas, se não existe fluxo de calor entre 1 e 2, esses sistemas estão em equilíbrio térmico e, de acordo com a definição termodinâmica de temperatura (Seção 1.3), os sistemas 1 e 2 têm temperaturas iguais. Assim, quando $\langle \varepsilon_{tr} \rangle_1 = \langle \varepsilon_{tr} \rangle_2$, temos que $T_1 = T_2$; quando $\langle \varepsilon_{tr} \rangle_1 > \langle \varepsilon_{tr} \rangle_2$, temos que $T_1 > T_2$. Esse argumento indica que há uma correspondência entre $\langle \varepsilon_{tr} \rangle$ e a propriedade macroscópica T. Portanto, a temperatura do sistema é alguma função da energia translacional média por molécula: $T = T(\langle \varepsilon_{tr} \rangle)$. A equação da cinética molecular do gás ideal (14.13) mostra que $PV = \frac{2}{3}E_{tr} = \frac{2}{3}N\langle \varepsilon_{tr} \rangle$. Como T é alguma função de $\langle \varepsilon_{tr} \rangle$, a temperatura constante $\langle \varepsilon_{tr} \rangle$ é constante. Logo, (14.13) indica que PV de um gás ideal é constante à temperatura constante. Assim, a lei de Boyle foi obtida da teoria cinética molecular.

A equação relacionando T e $\langle \varepsilon_{tr} \rangle$ não pode ser obtida a partir somente da teoria cinética molecular, pois a escala de temperatura é arbitrária e pode ser escolhida de muitas maneiras (Seção 1.3). A escolha da escala de temperatura determinará a relação entre $\langle \varepsilon_{tr} \rangle$ e T. A temperatura absoluta foi *definida* na Seção 1.5 em termos das propriedades dos gases ideais. A equação do gás ideal $PV = nRT$ incorpora a definição de T. A comparação entre $PV = nRT$ com $PV = \frac{2}{3}E_{tr}$ [Eq. (14.13)] dá

$$E_{tr} = \tfrac{3}{2}nRT \tag{14.14}$$

Se outras definições de temperatura tivessem sido escolhidas, uma relação diferente entre E_{tr} e a temperatura teria sido obtida.

Temos que $E_{tr} = N\langle \varepsilon_{tr} \rangle$ e que o número de mols é $n = N/N_A$, onde N_A é o número de Avogadro e N é o número de moléculas de gás. A Eq. (14.14) transforma-se em $N\langle \varepsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}NRT/N_A$ e $\langle \varepsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}RT/N_A = \frac{3}{2}kT$, onde $k \equiv R/N_A$ é a **constante de Boltzmann** [Eq. (3.57)]. Assim,

$$\langle \varepsilon_{tr} \rangle = \tfrac{3}{2}kT \qquad \textbf{(14.15)*}$$

$$k \equiv R/N_A \qquad \textbf{(14.16)*}$$

A Eq. (14.15) é a relação explícita entre temperatura absoluta e energia de translação molecular média. Embora tenhamos obtido (14.15) considerando um gás ideal, a discussão no início desta seção indica que ela é válida para qualquer sistema fluido. [Se o sistema 1 é um gás ideal e o sistema 2 é um sistema fluido geral, a relação $\langle \varepsilon_{tr} \rangle_1 = \langle \varepsilon_{tr} \rangle_2$ quando $T_1 = T_2$ mostra que (14.15) é válida para o sistema 2.] A temperatura absoluta de um fluido (como definida pela escala do gás ideal e pela escala termodinâmica) torna-se diretamente proporcional à energia cinética de translação média por molécula: $T = \frac{2}{3}k^{-1}\langle \varepsilon_{tr} \rangle$. (Veja também a Seção 21.11.)

A versão completa do argumento usado no primeiro parágrafo desta seção (veja *Tabor*, Seção. 3.4.1) mostra que o argumento depende da validade da aplicação da mecânica clássica aos movimentos moleculares. Uma descrição através da mecânica clássica do movimento translacional em um líquido ou em um gás é geralmente exata, mas o movimento de uma molécula em torno de sua posição de equilíbrio em um sólido não é bem descrita pela mecânica clássica. Para sólidos, tem-se que a energia cinética média de translação de uma molécula em torno da sua posição de equilíbrio é igual a $\frac{3}{2}kT$ somente no limite de alta temperatura e difere de $\frac{3}{2}kT$ em temperaturas menores devido aos efeitos quânticos

(Seção 23.12). Para líquidos em temperaturas muito baixas (por exemplo, He a 4 K ou H_2 e Ne a 20 K), os efeitos da quantomecânicos produzem desvios de $\langle \varepsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}kT$.

Além da energia translacional, uma molécula tem energias rotacional, vibracional e eletrônica (Seção 2.11). Moléculas monoatômicas (por exemplo, He ou Ar) não têm nenhuma energia rotacional ou vibracional, e gases ideais não têm nenhuma energia intermolecular. Portanto, a energia interna termodinâmica U de um gás ideal de moléculas monoatômicas é a soma entre a energia translacional molecular total E_{tr} e a energia eletrônica molecular total E_{el}:

$$U = E_{tr} + E_{el} = \tfrac{3}{2}nRT + E_{el} \qquad \text{gás monoatômico ideal} \qquad (14.17)$$

A capacidade calorífica a volume constante é dada por $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ [Eq. (2.53)]. Desde que a temperatura não seja extremamente alta, os elétrons das moléculas não serão excitados para níveis de energia mais altos e a energia eletrônica permanecerá constante quando T varia. Portanto, $C_V = \partial U/\partial T = \partial E_{tr}/\partial T = \frac{3}{2}nR$, e a C_V molar é dada por

$$C_{V,m} = \tfrac{3}{2}R \quad \text{gás monoatômico ideal, } T \text{ não é extremamente alta} \qquad (14.18)$$

O uso de $C_{P,m} - C_{V,m} = R$ [Eq. (2.72)] dá

$$C_{P,m} = \tfrac{5}{2}R \quad \text{gás monoatômico ideal, } T \text{ não é extremamente alta} \qquad (14.19)$$

Estas equações são bem obedecidas pelos gases monoatômicos em baixas densidades. Por exemplo, para o Ar a 1 atm, os valores de $C_{P,m}/R$ são 2,515 a 200 K, 2,506 a 300 K, 2,501 a 600 K e 2,500 a 2000 K. Os pequenos desvios em relação a (14.19) são devidos a não idealidade (forças intermoleculares) e desaparecem no limite de massa específica zero.

A Eq. (14.15) permite calcular a rapidez com que as moléculas se movem. Temos que $\frac{3}{2}kT = \langle \varepsilon_{tr} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$, de modo que

$$\langle v^2 \rangle = 3kT/m \qquad (14.20)$$

A raiz quadrada de $\langle v^2 \rangle$ é denominada **velocidade média quadrática** v_{mq}:

$$v_{mq} \equiv \langle v^2 \rangle^{1/2} \qquad \textbf{(14.21)*}$$

Veremos na Seção 14.15 que v_{mq} difere ligeiramente da velocidade média $\langle v \rangle$. A razão k/m em (14.20) é igual a $k/m = R/(N_A m) = R/M$, pois a massa molar M (Seção 1.4) é igual à massa de uma molécula vezes o número de moléculas por mol. Lembre que M não é a massa molecular. A massa molecular é adimensional, enquanto M tem unidades de massa por mol. A raiz quadrada de (14.20) é

$$v_{mq} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} \qquad (14.22)$$

A Eq. (14.22) não precisa ser memorizada, pois ela pode ser obtida rapidamente a partir de $\langle \varepsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}kT$ [Eq. (14.15)]. As Eqs. (14.11) e (14.13) também são facilmente obtidas a partir de (14.15).

Será importante memorizar a seguinte notação:

m = massa de uma molécula do gás $\qquad M$ = massa molar do gás

N = número de moléculas do gás $\qquad N_A$ = número de avogadro

14.4 DISTRIBUIÇÃO DAS VELOCIDADES DAS MOLÉCULAS EM UM GÁS IDEAL

Não há nenhuma razão para admitir que todas as moléculas em um gás se movem com a mesma velocidade, e nesta seção deduzimos a lei de distribuição para as velocidades das moléculas em um gás ideal em equilíbrio.

Qual é o significado de *distribuição* das velocidades das moléculas? Podemos responder que queremos saber quantas moléculas têm uma dada velocidade v. Mas esta abordagem não faz nenhum sentido. Por exemplo, suponha que se queira saber quantas moléculas têm velo-

cidade de 585 m/s. A resposta é zero, pois a chance de qualquer molécula ter uma velocidade de exatamente 585,000... m/s é muitíssimo pequena. A única abordagem que faz sentido é perguntar quantas moléculas têm uma velocidade localizada em algum pequeno intervalo de velocidades, por exemplo, de 585,000 até 585,001 m/s.

Consideramos um intervalo infinitesimal de velocidade dv e perguntamos: Quantas moléculas têm uma velocidade no intervalo de v até $v + dv$? Digamos que este número seja dN_v. O número dN_v é infinitesimal comparado com 10^{23}, mas grande comparado com 1. A fração de moléculas que têm velocidades no intervalo entre v e $v + dv$ é dN_v/N, onde N é o número total de moléculas do gás. Essa fração obviamente será proporcional à largura do intervalo infinitesimal de velocidades: $dN_v/N \propto dv$. Ela também dependerá da localização do intervalo, isto é, do valor de v. (Por exemplo, o número de moléculas com velocidades no intervalo de 627,400 até 627,401 m/s difere do número de moléculas com velocidades localizadas no intervalo de 585,000 até 585,001 m/s.) Portanto,

$$\text{a fração de moléculas com velocidades entre } v \text{ e } v + dv = dN_v/N = G(v)\,dv \tag{14.23}$$

onde $G(v)$ é uma função de v a ser determinada.

A função $G(v)$ é a **função de distribuição** para as velocidades das moléculas. $G(v)\,dv$ informa a fração de moléculas com velocidade no intervalo de v a $v + dv$. A fração dN_v/N é a *probabilidade* que uma molécula terá de que sua velocidade esteja entre v e $v + dv$. Portanto, $G(v)\,dv$ é uma probabilidade. A função de distribuição $G(v)$ também é chamada de **densidade de probabilidade**, pois é uma probabilidade por unidade de velocidade.

Seja $\Pr(v_1 \le v \le v_2)$ a probabilidade de uma molécula ter a velocidade entre v_1 e v_2. Para encontrar essa probabilidade (que é igual à fração de moléculas com velocidades entre v_1 e v_2), dividimos o intervalo de v_1 até v_2 em intervalos infinitesimais cada um deles com largura dv e somamos as probabilidades de a velocidade estar em cada um dos intervalos infinitesimais:

$$\Pr(v_1 \le v \le v_2) = G(v_1)\,dv + G(v_1 + dv)\,dv + G(v_1 + 2\,dv)\,dv + \cdots + G(v_2)\,dv$$

Mas a soma infinita de infinitesimais é a integral definida de $G(v)$ de v_1 até v_2 [veja Eq. (1.59)], assim

$$\Pr(v_1 \le v \le v_2) = \int_{v_1}^{v_2} G(v)\,dv \tag{14.24}$$

Uma molécula tem que ter a sua velocidade no intervalo $0 \le v \le \infty$, de modo que a probabilidade dada por (14.24) torna-se igual a 1 quando $v_1 = 0$ e $v_2 = \infty$. Portanto, $G(v)$ tem que satisfazer a

$$\int_0^\infty G(v)\,dv = 1 \tag{14.25}$$

Vamos agora deduzir a expressão de $G(v)$. Isto foi feito pela primeira vez por Maxwell em 1860. De forma surpreendente, as únicas suposições que necessitamos são: (**1**) a distribuição de velocidades é independente da direção; (**2**) os valores de v_y ou v_z de uma molécula não afetam a probabilidade que ela tenha um valor qualquer de v_x. A suposição 1 tem que ser verdadeira porque todas as direções do espaço são equivalentes quando não há campo elétrico nem campo gravitacional presentes. A suposição 2 é discutida no final desta seção.

Função de Distribuição para v_x

Para ajudar a determinar $G(v)$, obtemos inicialmente a função de distribuição para v_x, a componente do vetor velocidade ao longo de x. Vamos considerar que g representa esta função, de modo que $dN_{v_x}/N = g\,dv_x$, onde dN_{v_x} é o número de moléculas no gás que tem sua componente do vetor velocidade ao longo de x localizada entre v_x e $v_x + dv_x$, com nenhuma especificação sendo feita a respeito dos valores de v_y e v_z destas moléculas. As funções g e G são funções diferentes, de modo que nós usamos símbolos diferentes para elas. Como os valores de v_y e v_z não são especificados para estas dN_{v_x} moléculas, a função g depende somente de v_x, e

a fração de moléculas com componente de velocidade ao longo de x localizada entre v_x e $v_x + dv_x = dN_{v_x}/N = g(v_x)\, dv_x$ (14-26)

O intervalo de v_x vai de $-\infty$ até ∞ e, de forma semelhante a (14.25), g tem que satisfazer a

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x)\, dv_x = 1 \tag{14.27}$$

Também existem funções de distribuição para v_y e v_z. Como a distribuição do vetor velocidade é independente da direção (suposição 1), a forma funcional das distribuições de v_y e de v_z é a mesma que para a distribuição de v_x. Portanto,

$$dN_{v_y}/N = g(v_y)\, dv_y \quad \text{e} \quad dN_{v_z}/N = g(v_z)\, dv_z \tag{14.28}$$

onde g é a mesma função em todas as três equações de (14.26) a (14.28).

Pergunta-se agora: Qual é a probabilidade que uma molécula tenha simultaneamente sua componente do vetor velocidade ao longo de x no intervalo de v_x a $v_x + dv_x$, sua componente do vetor velocidade ao longo de y no intervalo de v_y a $v_y + dv_y$ e sua componente do vetor velocidade ao longo de z no intervalo de v_z a $v_z + dv_z$? De acordo com a suposição 2, as probabilidades para os vários valores de v_x são independentes de v_y e de v_z. Portanto, estamos tratando com probabilidades de eventos independentes. A probabilidade de que três eventos independentes ocorrerão simultaneamente é igual ao produto das probabilidades dos três eventos. [Este teorema foi usado anteriormente depois da Eq. (3.48).] Portanto, a probabilidade desejada é igual a $g(v_x)dv_x \times g(v_y)dv_y \times g(v_z)dv_z$. Se $dN_{v_xv_yv_z}$ representa o número de moléculas cujas componentes do vetor velocidade ao longo de x, y e z estão situadas nos intervalos anteriores, então

$$dN_{v_xv_yv_z}/N = g(v_x)g(v_y)g(v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z \tag{14.29}$$

A função $G(v)$ em (14.23) é a função de distribuição para as *velocidades escalares*. A função $g(v_x)g(v_y)g(v_z)$ em (14.29) é a função de distribuição para as *componentes do vetor velocidade*. O vetor **v** é especificado pelas três componentes v_x, v_y e v_z, e a função de distribuição em (14.29) especifica essas três componentes.

Vamos considerar um sistema de coordenadas cujos eixos dão os valores de v_x, v_y e v_z (Fig. 14.3). O "espaço" definido por esse sistema de coordenadas é denominado *espaço de velocidade* e é um espaço matemático abstrato em vez de um espaço físico.

A probabilidade $dN_{v_xv_yv_z}/N$ em (14.29) é a probabilidade que uma molécula tenha a ponta de seu vetor velocidade localizado em uma caixa retangular localizada em (v_x, v_y, v_z) no espaço de velocidade e tendo dv_x, dv_y e dv_z como arestas (Fig. 14.3). De acordo com a suposição 1, a distribuição de velocidades é independente da direção. Logo, a probabilidade $dN_{v_xv_yv_z}/N$ não pode depender da direção do vetor velocidade, mas somente do seu módulo, que é a velocidade v. Em outras palavras, a probabilidade de que a ponta do vetor velocidade **v** se localize em uma caixa minúscula com arestas dv_x, dv_y e dv_z é a mesma para todas as caixas que se localizam à mesma distância da origem na Fig. 14.3. Isso é razoável, pois todas as direções do espaço no gás são equivalentes e a probabilidade $dN_{v_xv_yv_z}/N$ não pode depender da direção do movimento de uma molécula. Portanto, a densidade de probabilidade $g(v_x)g(v_y)g(v_z)$ em (14.29) tem que ser uma função somente de v. Chamando essa função de $\phi(v)$, temos

$$g(v_x)g(v_y)g(v_z) = \phi(v) \tag{14.30}$$

[$\phi(v)$ não é a mesma função que $G(v)$ em (14.23). Veja a discussão a seguir para a relação entre ϕ e G.] Temos também que $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, Eq. (14.1). As Eqs. (14.30) e (14.1) são suficientes para determinar g. Antes de prosseguir, você pode tentar imaginar uma função g que tivesse a propriedade (14.30).

Para determinar g, fazemos $(\partial/\partial v_x)_{v_y,v_z}$ de (14.30), obtendo

$$g'(v_x)g(v_y)g(v_z) = \frac{d\phi(v)}{dv}\frac{\partial v}{\partial v_x}$$

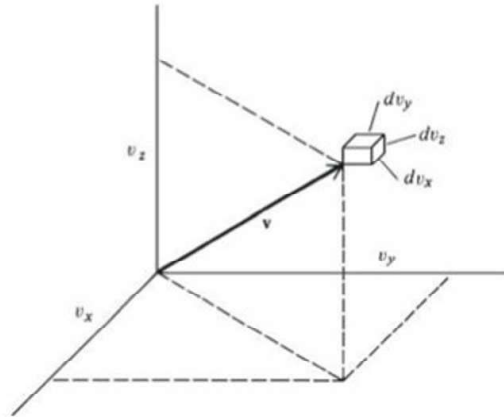



Figura 14.3

Uma caixa retangular infinitesimal no espaço de velocidade.

onde a regra da cadeia foi utilizada para determinar $\partial\phi/\partial v_x$. A partir de $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ [Eq. (14.1)], obtemos $2v\,dv = 2v_x\,dv_x + 2v_y\,dv_y + 2v_z\,dv_z$, de modo que $\partial v/\partial v_x = v_x/v$. Este resultado também pode ser obtido pela diferenciação direta de $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$. Temos

$$g'(v_x)g(v_y)g(v_z) = \phi'(v)\cdot v_x/v$$

Dividindo essa equação por $v_x g(v_x)g(v_y)g(v_z) = v_x\phi(v)$, obtemos

$$\frac{g'(v_x)}{v_x g(v_x)} = \frac{1}{v}\frac{\phi'(v)}{\phi(v)} \tag{14.31}$$

Uma vez que v_x, v_y e v_z ocorrem simetricamente em (14.30) e (14.1), a aplicação de $\partial/\partial v_y$ e $\partial/\partial v_z$ a (14.30) faz com que se obtenham equações semelhantes a (14.31):

$$\frac{g'(v_y)}{v_y g(v_y)} = \frac{1}{v}\frac{\phi'(v)}{\phi(v)} \quad \text{e} \quad \frac{g'(v_z)}{v_z g(v_z)} = \frac{1}{v}\frac{\phi'(v)}{\phi(v)} \tag{14.32}$$

As Eqs. (14.31) e (14.32) dão

$$\frac{g'(v_x)}{v_x g(v_x)} = \frac{g'(v_y)}{v_y g(v_y)} \equiv b \tag{14.33}$$

onde definimos a grandeza b. Uma vez que b é igual a $g'(v_y)/v_y g(v_y)$, b tem que ser independente de v_x e v_z. Mas como b é igual a $g'(v_x)/v_x g(v_x)$, b tem que ser independente de v_y e v_z. Portanto, b é independente de v_x, v_y e v_z e é uma constante.

A Eq. (14.33) mostra que $bv_x = (dg/dv_x)/g$. Separando as variáveis g e v_x, temos $dg/g = bv_x\,dv_x$. A integração dá $\ln g = \frac{1}{2}bv_x^2 + c$, onde c é uma constante de integração. Assim, $g = \exp(\frac{1}{2}bv_x^2)\exp c$, onde $\exp c \equiv e^c$. Temos

$$g = A\exp\left(\tfrac{1}{2}bv_x^2\right) \tag{14.34}$$

onde $A \equiv \exp c$ é uma constante. Encontramos a função de distribuição g para v_x e, como uma verificação da sua validade, observamos que ela satisfaz a (14.30), pois

$$g(v_x)g(v_y)g(v_z) = A^3\exp\left(\tfrac{1}{2}bv_x^2\right)\exp\left(\tfrac{1}{2}bv_y^2\right)\exp\left(\tfrac{1}{2}bv_z^2\right)$$
$$= A^3\exp\left[\tfrac{1}{2}b(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] = A^3 e^{bv^2/2}$$

Ainda temos que avaliar as constantes A e b em (14.34). Para calcular A, substituímos (14.34) em $\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x)\,dv_x = 1$ [Eq. (14.27)], obtendo

$$A\int_{-\infty}^{\infty} e^{bv_x^2/2}\,dv_x = 1 \tag{14.35}$$

(b tem que ser negativo, caso contrário a integral não existe.)

TABELA 14.1

Integrais que Ocorrem na Teoria Cinética dos Gases

Potências pares de x	Potências ímpares de x
1. $\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n}e^{-ax^2}\,dx = 2\int_0^{\infty} x^{2n}e^{-ax^2}\,dx$	4. $\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n+1}e^{-ax^2}\,dx = 0$
2. $\int_0^{\infty} e^{-ax^2}\,dx = \dfrac{\pi^{1/2}}{2a^{1/2}}$	5. $\int_0^{\infty} xe^{-ax^2}\,dx = \dfrac{1}{2a}$
3. $\int_0^{\infty} x^{2n}e^{-ax^2}\,dx = \dfrac{(2n)!\pi^{1/2}}{2^{2n+1}n!a^{n+1/2}}$	6. $\int_0^{\infty} x^{2n+1}e^{-ax^2}\,dx = \dfrac{n!}{2a^{n+1}}$
onde $a > 0$ e $n = 0, 1, 2, \ldots$	

A Tabela 14.1 mostra algumas integrais definidas usadas na teoria cinética dos gases. (A obtenção dessas integrais é esboçada nos Probls. 14.18 e 14.19.) Lembre que

$$n! \equiv n(n-1)(n-2)\cdots 1 \quad \text{e} \quad 0! \equiv 1$$

onde n é um inteiro positivo. As integrais 2 e 5 na tabela são casos especiais ($n = 0$) das integrais 3 e 6, respectivamente.

Temos que calcular a integral em (14.35). Como a variável de integração em uma integral definida é uma variável muda (ou variável ligada, Seção 1.8), podemos mudar v_x em (14.35) para x. Temos que calcular $\int_{-\infty}^{\infty} e^{bx^2/2}\,dx$. Usando a integral 1 da Tabela 14.1 com $n = 0$ e $a = -b/2$, e a seguir a integral 2 com $a = -b/2$, temos

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{bx^2/2}\,dx = 2\int_0^{\infty} e^{bx^2/2}\,dx = 2\,\frac{\pi^{1/2}}{2(-b/2)^{1/2}} = \left(-\frac{2\pi}{b}\right)^{1/2}$$

A Eq. (14.35) torna-se $A(-2\pi/b)^{1/2} = 1$ e $A = (-b/2\pi)^{1/2}$. A função de distribuição $g(v_x)$ em (14.34) se transforma em

$$g(v_x) = (-b/2\pi)^{1/2}\,e^{bv_x^2/2} \tag{14.36}$$

Para determinar b, usamos a relação $\langle\varepsilon_{tr}\rangle = \frac{3}{2}kT$, Eq. (14.15). A energia cinética de translação média de uma molécula é $\langle\varepsilon_{tr}\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{3}{2}m\langle v_x^2\rangle$, onde usamos (14.10) com v_y substituído por v_x. Portanto, $\frac{3}{2}m\langle v_x^2\rangle = \frac{3}{2}kT$, e

$$\langle v_x^2\rangle = kT/m \tag{14.37}$$

Agora, calculamos $\langle v_x^2\rangle$ a partir da função de distribuição (14.36) e comparamos o resultado com (14.37) para determinar b.

Para calcular $\langle v_x^2\rangle$, usa-se o seguinte teorema. Seja $g(w)$ a função de distribuição para a variável contínua x; isto é, a probabilidade de que esta variável fique entre w e $w + dw$ é $g(w)\,dw$. Então, o valor médio de qualquer função $f(w)$ é

$$\langle f(w)\rangle = \int_{w_{mín}}^{w_{máx}} f(w)g(w)\,dw \tag{14.38*}$$

onde $w_{mín}$ e $w_{máx}$ são os valores mínimo e máximo de w. Ao usar (14.38), tenha em mente estes intervalos para v e v_x:

$$0 \le v < \infty \quad \text{e} \quad -\infty < v_x < \infty \tag{14.39*}$$

A seguir vemos a prova de (14.38).

Inicialmente consideramos uma variável que assume somente valores discretos (em vez de um intervalo contínuo de valores como é verdade para w). Admita que uma turma de sete

estudantes tem um problema com cinco questões e as notas são 20, 40, 40, 80, 80, 80 e 100. A média dos quadrados dos acertos, $\langle s^2 \rangle$, é

$$\begin{aligned}\langle s^2 \rangle &= (20^2 + 40^2 + 40^2 + 80^2 + 80^2 + 80^2 + 100^2)/7 \\ &= [0(0)^2 + 1(20)^2 + 2(40)^2 + 0(60)^2 + 3(80)^2 + 1(100)^2]/7 \\ &= \frac{1}{N} \sum_s n_s s^2 = \sum_s \frac{n_s}{N} s^2\end{aligned}$$

onde s são os valores das notas possíveis (0, 20, 40, 60, 80, 100), n_s é o número de pessoas que conseguiram a nota s, N é o número total de pessoas e a soma se estende para todas a notas possíveis. Se N é muito grande (que é o que ocorre para moléculas), então n_s/N é a probabilidade $p(s)$ de conseguir obter a nota s. Portanto, $\langle s^2 \rangle = \Sigma_s\, p(s)s^2$.

O mesmo argumento é usado para o valor médio de qualquer função de s. Por exemplo, $\langle s \rangle = \Sigma_s\, p(s)s$ e $\langle 2s^3 \rangle = \Sigma_s\, p(s)2s^3$. Se $f(s)$ for qualquer função de s, então

$$\langle f(s) \rangle = \sum_s p(s) f(s) \qquad \textbf{(14.40)*}$$

onde $p(s)$ é a probabilidade de se observar o valor s para uma variável que assume valores discretos.

Para uma variável w que assume um valor em uma faixa contínua de valores, a Eq. (14.40) tem que ser modificada. A probabilidade $p(s)$ de surgir o valor s é substituída pela probabilidade de que o valor de w se localize no intervalo infinitesimal de w a $w + dw$. Essa probabilidade é $g(w)\,dw$, onde $g(w)$ é a função de distribuição (densidade de probabilidade) para w. Para uma variável contínua, (14.40) torna-se $\langle f(w) \rangle = \Sigma_w f(w)g(w)dw$. Mas a soma infinita de grandezas infinitesimais é a integral definida sobre o intervalo completo de w. Portanto, provamos (14.38).

Segue-se facilmente de (14.38) que a média de uma soma é igual à soma das médias. Se f_1 e f_2 são duas funções quaisquer de w, então (Probl. 14.16)

$$\langle f_1(w) + f_2(w) \rangle = \langle f_1(w) \rangle + \langle f_2(w) \rangle \qquad \textbf{(14.41)*}$$

Entretanto, a média de um produto não é necessariamente igual ao produto das médias (veja Probl. 14.23). Se c é uma constante, então (Probl. 14.16)

$$\langle cf(w) \rangle = c\langle f(w) \rangle$$

Retornando ao cálculo de $\langle v_x^2 \rangle$ em (14.37), usamos (14.38) com $w = v_x$, $f(w) = v_x^2$, $w_{\text{mín}} = -\infty$ e $g(v_x)$ dada pela Eq. (14.36) para obter

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x)\, dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \left(\frac{-b}{2\pi}\right)^{1/2} e^{bv_x^2/2}\, dv_x$$

Trocando a variável muda v_x na integral por x e usando na Tabela 14.1 as integrais 1 e 3 com $n = 1$ e $a = -b/2$, temos

$$\langle v_x^2 \rangle = 2\left(\frac{-b}{2\pi}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} x^2 e^{bx^2/2}\, dx = 2\left(\frac{-b}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{2!\, \pi^{1/2}}{2^3 1!(-b/2)^{3/2}} = \frac{1}{-b}$$

A comparação com (14.37) dá $-1/b = kT/m$ e $b = -m/kT$.

A função de distribuição (14.36) para v_x é, portanto [veja também (14.26)],

$$\frac{1}{N}\frac{dN_{v_x}}{dv_x} = g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} \qquad \textbf{(14.42)*}$$

onde dN_{v_x} é o número de moléculas com a componente do vetor velocidade ao longo de x entre v_x e $v_x + dv_x$.

A Eq. (14.42) parece complicada, mas é razoavelmente fácil de lembrar, pois ela tem a forma $g = \text{constante} \times e^{-\varepsilon_{\text{tr},x}/kT}$, onde $\varepsilon_{\text{tr},x} = \frac{1}{2}mv_x^2$ é a energia cinética de movimento na direção x e m é a massa de uma molécula. A constante que multiplica a exponencial é determinada

pela condição de que $\int_{-\infty}^{\infty} g\,dv_x = 1$. Observe a presença de kT como uma energia característica em (14.42) e (14.15); isso é algo que ocorre frequentemente na mecânica estatística.

As equações para $g(v_y)$ e $g(v_z)$ são obtidas a partir de (14.42) substituindo-se v_x por v_y e v_z.

Função de Distribuição para *v*

Agora que $g(v_x)$ foi determinado, podemos encontrar a função de distribuição $G(v)$ para a velocidade. $G(v)\,dv$ é a probabilidade de que uma velocidade molecular se localize entre v e $v + dv$; isto é, $G(v)$ é a probabilidade de que no sistema de coordenadas v_x, v_y, v_z (Fig. 14.3) a ponta do vetor velocidade **v** da molécula se localize dentro de uma casca esférica de espessura infinitesimal de raio interno v e raio externo $v + dv$. Considere uma caixa infinitesimal localizando-se dentro desta casca e tendo arestas dv_x, dv_y e dv_z (Fig. 14.4). A probabilidade de que a ponta de **v** se localize nesta caixa infinitesimal é dada por (14.29) como

$$g(v_x)g(v_y)g(v_z)\,dv_x\,dv_y\,dv_z = (m/2\pi kT)^{3/2}e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT}\,dv_x\,dv_y\,dv_z$$

$$g(v_x)g(v_y)g(v_z)\,dv_x\,dv_y\,dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}\,dv_x\,dv_y\,dv_z \qquad (14.43)$$

onde (14.42) e as equações análogas para $g(v_y)$ e $g(v_z)$ foram usadas.

A probabilidade de que a ponta de **v** se localize na casca esférica infinitesimal é a soma das probabilidades (14.43) para todas as caixas retangulares infinitesimais que compõem a casca esférica infinitesimal:

$$G(v)\,dv = \sum_{\text{casca}} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}\,dv_x\,dv_y\,dv_z$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \sum_{\text{casca}} dv_x\,dv_y\,dv_z$$

uma vez que a função $e^{-mv^2/2kT}$ é constante dentro da casca. (v varia somente infinitesimalmente dentro da casca.) A grandeza $dv_x dv_y dv_z$ é o volume de uma das caixas infinitesimais, e a soma desses volumes ao longo da casca é o volume da casca. A casca tem um raio externo $v + dv$ e um raio interno v, de modo que seu volume é

$$\tfrac{4}{3}\pi(v + dv)^3 - \tfrac{4}{3}\pi v^3 = \tfrac{4}{3}\pi[v^3 + 3v^2\,dv + 3v\,(dv)^2 + (dv)^3] - \tfrac{4}{3}\pi v^3 = 4\pi v^2\,dv$$

uma vez que $(dv)^2$ e $(dv)^3$ são desprezíveis comparados com dv. [A quantidade $4\pi v^2\,dv$ é a diferencial do volume de uma esfera, $\frac{4}{3}\pi v^3 \equiv V$. Isso é verdade porque $dV = (dV/dv)\,dv$, onde dV é a variação do volume infinitesimal da casca produzido por um aumento no raio no espaço de velocidades de v para $v + dv$.] O uso de $4\pi v^2\,dv$ para o volume da casca esférica dá o resultado final para a função de distribuição $G(v)$ em (14.23) como

$$\frac{dN_v}{N} = G(v)\,dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}4\pi v^2\,dv \qquad (14.44)$$

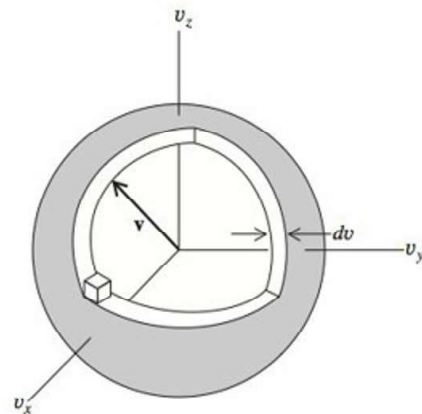



Figura 14.4

Uma casca esférica de espessura infinitesimal no espaço de velocidades e uma caixa infinitesimal dentro desta casca.

Como $G(v)\,dv$ é uma probabilidade, e probabilidades são adimensionais, $G(v)$ tem dimensões de v^{-1} e unidades no SI de s/m.

A Eq. (14.4) é para um gás puro. Em uma mistura dos gases b e c, cada um dos gases tem sua própria distribuição de velocidades com N e m em (14.44) substituídos por N_b e m_b e por N_c e m_c.

Resumindo, mostramos que a fração de moléculas de um gás ideal com a componente do vetor velocidade ao longo de x situada no intervalo entre v_x e $v_x + dv_x$ é dada por $dN_{v_x}/N = g(v_x)\,dv_x$, onde $g(v_x)$ é dada por (14.42). A fração de moléculas com velocidade no intervalo de v a $v + dv$ é $dN_v/N = G(v)\,dv$, onde $G(v)dv$ é dada por (14.44). A relação entre g e G é

$$G(v) = g(v_x)g(v_y)g(v_z) \cdot 4\pi v^2 \qquad \textbf{(14.45)*}$$

onde o fator $4\pi v^2$ vem do volume $4\pi v^2\,dv$ da casca esférica infinitesimal.

As Eqs. (14.42) e (14.44) são as **leis de distribuição de Maxwell** para v_x e v em um gás e são os principais resultados desta seção. (Veremos no final da Seção 21.11 que as leis de distribuição de Maxwell são válidas nos líquidos bem como nos gases.)

Ao usar-se as leis de distribuição de Maxwell é útil observar que $m/k = N_A m/N_A k = M/R$, onde M é a massa molar e R é a constante dos gases:

$$m/k = M/R \qquad \textbf{(14.46)*}$$

EXEMPLO 14.1 Número de moléculas com velocidades em um intervalo muito pequeno

Para 1,00 mol de $CH_4(g)$, a 0°C e 1 atm, determine o número de moléculas cujas velocidades situam-se no intervalo de 90,000 m/s a 90,002 m/s.

A maneira mais exata de responder essa questão é usar a Eq. (14.24), a qual mostra que $\Pr(v_1 \le v \le v_2) = \int_{v_1}^{v_2} G(v)dv$. Entretanto, como o intervalo de v_1 até v_2 neste problema é muito pequeno, um método mais simples é considerar o intervalo como infinitesimal e usar a Eq. (14.44). (Veja também o Probl. 14.14.) Para calcular $m/2kT$ em (14.44) usamos (14.46):

$$\frac{m}{2kT} = \frac{M}{2RT} = \frac{16{,}0\text{ g mol}^{-1}}{2(8{,}314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(273\text{ K})} = \frac{0{,}0160\text{ kg}}{4540\text{ J}} = 3{,}52 \times 10^{-6}\text{ s}^2/\text{m}^2$$

uma vez que 1 J = 1 kg m²/s². Observe com atenção que as unidades de M foram mudadas de g/mol para kg/mol, para compatibilizar com as unidades de R. Um mol tem $6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas, $dv = 0{,}002$ m/s e (14.44) dá

$$dN_v = (6{,}02 \times 10^{23})[(3{,}52 \times 10^{-6}\text{ s}^2/\text{m}^2)/\pi]^{3/2}$$
$$\times\, e^{-(3{,}52\times 10^{-6}\text{ s}^2/\text{m}^2)(90{,}0\text{ m/s})^2} 4\pi(90{,}0\text{ m/s})^2(0{,}002\text{ m/s})$$
$$dN_v = 1{,}4 \times 10^{17}$$

Exercício

Quantas moléculas em uma amostra de 10,0 g de He(g), a 300 K e 1 bar, têm velocidades no intervalo de 3000,000 até 3000,001 m/s? (*Resposta*: $1{,}6 \times 10^{16}$.)

A função $g(v_x)$ tem a forma $A\exp(-av_x^2)$, e tem seu máximo em $v_x = 0$. A Fig. 14.5 representa graficamente $g(v_x)$ para o N_2 em duas temperaturas. Quando T aumenta, $g(v_x)$ alarga. Essa lei de distribuição, denominada **distribuição normal** ou **gaussiana**, ocorre em muitos contextos além da teoria cinética (por exemplo, a distribuição de alturas em uma população, a distribuição de erros aleatórios de medida).

A função de distribuição $G(v)$ para velocidades é representada graficamente para o N_2 na Fig. 14.6 em duas temperaturas. Para valores muito pequenos de v, a exponencial $e^{-mv^2/2kT}$ é

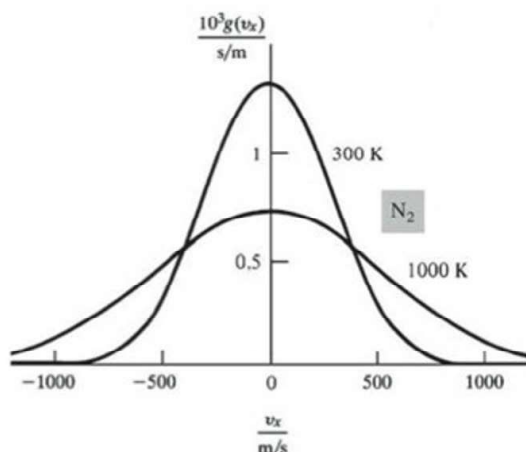



Figura 14.5

Funções de distribuição para v_x no N_2 gasoso a 300 K e a 1000 K. (A massa molecular do N_2 é igual a 28. Para o H_2 com massa molecular 2, essas curvas são válidas a 21 K e 71 K.)

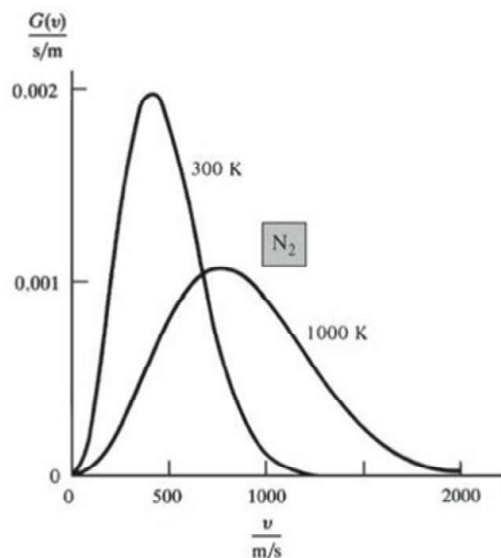



Figura 14.6

Função de distribuição da velocidade para o N_2 a 300 K e 1000 K.

próxima de 1 e $G(v)$ aumenta com v^2. Para valores muito grandes de v, a exponencial domina v^2 e $G(v)$ diminui rapidamente com o aumento de v. Quando T aumenta, a curva de distribuição alarga e se desloca para maiores velocidades. A Fig. 14.7*a* mostra $G(v)$ para vários gases em uma T constante. As curvas diferem devido à grandeza $m/k = M/R$ que aparece na distribuição de Maxwell (14.44). Lembre da Eq. (14.15) que $\langle \varepsilon_{tr} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$ é a mesma para qualquer gás a uma dada T. Portanto, gases mais leves tendem a se mover mais rápido em uma dada T.

Para adquirir um sentimento físico dos valores numéricos de $G(v)$ nessas representações gráficas, observe de (14.44) que, para um mol de gás (6×10^{20}), $G(v)$/(s/m) é o número de moléculas de gás com velocidade no intervalo entre v e $v + 0{,}001$ m/s.

O valor mais provável de v_x é zero (Fig. 14.5). Do mesmo modo, os valores mais prováveis de v_y e v_z são zero. Logo, se fizermos uma representação gráfica tridimensional das probabilidades dos vários valores de v_x, v_y e v_z, colocando pontos no espaço de velocidade de modo que a densidade de pontos em cada região é proporcional à probabilidade de que **v** se localize naquela região, a densidade máxima de pontos ocorrerá na origem ($v_x = v_y = v_z = 0$). A Fig. 14.7b mostra um corte bidimensional dessa representação gráfica.

Embora o valor mais provável de cada componente do vetor velocidade seja zero, a Fig. 14.6 mostra que o valor mais provável da velocidade não é zero. Essa contradição aparente desaparece levando-se em conta que, embora a densidade de probabilidade $g(v_x)g(v_y)g(v_z)$, que é proporcional a $e^{-mv^2/2kT}$ [Eq. (14.43)], seja um máximo na origem (onde $v = 0$ e $v_x = v_y = v_z = 0$) e diminua com o aumento de v, o volume $4\pi v^2\, dv$ da casca esférica fina em (14.44) cresce com o aumento de v. Esses dois fatos opostos dão então um valor mais provável para

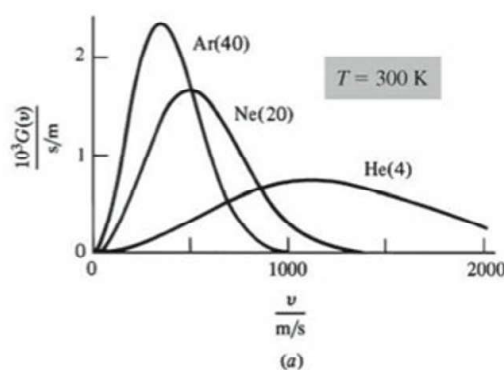



Figura 14.7

(*a*) Função de distribuição de v para vários gases a 300 K. As massas moleculares são dadas entre parênteses. (*b*) Representação gráfica da densidade de probabilidade para velocidades.

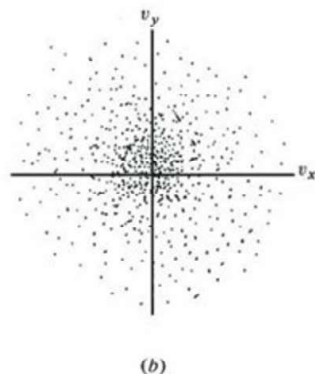
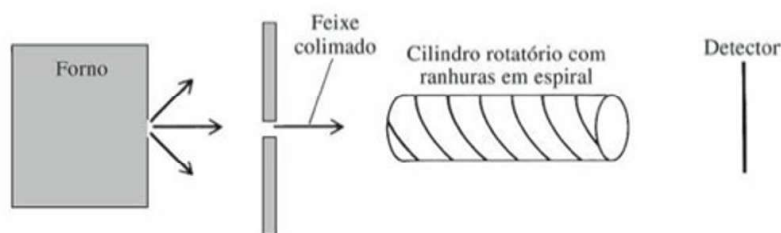



Figura 14.8

Dispositivo para testar a lei de distribuição de Maxwell.

v diferente de zero. Embora o número de pontos em qualquer pequena região de tamanho fixo diminua à medida que nos afastamos da origem na Fig. 14.7*b*, o número de pontos em uma casca fina de espessura fixa na Fig. 14.4 aumentará inicialmente, alcançará um máximo e finalmente diminuirá quando v (a distância até a origem) aumenta.

Maxwell obteve a Eq. (14.44) em 1860. Demorou até 1955 para que a primeira verificação experimental direta exata dessa lei de distribuição fosse feita [R. C. Miller and P. Kusch, *Phys. Rev.*, **99**, 1314 (1955)]. Miller e Kusch mediram a distribuição de velocidades em um feixe de moléculas de gás emergindo de um pequeno orifício em um forno (Fig. 14.8). O cilindro rotatório com ranhuras em espiral atua como um seletor de velocidade, pois somente as moléculas com um certo valor de v atravessarão as ranhuras sem atingir as paredes das ranhuras. Mudando a velocidade do cilindro rotatório, muda a velocidade selecionada. Esses pesquisadores encontraram excelente concordância entre os seus resultados e as predições da lei de Maxwell. (A distribuição de velocidades no feixe não segue a distribuição de Maxwell, pois não há valores negativos de v_x; além disso, há uma fração maior de moléculas rápidas no feixe do que no forno, uma vez que moléculas rápidas atingem as paredes mais frequentemente do que as lentas e, assim, são mais prováveis de escapar do forno. A medida da distribuição de velocidades no feixe permite o cálculo da distribuição no forno.)

A dedução da distribuição de Maxwell apresentada nesta seção é a dedução original de Maxwell de 1860. Essa dedução não mostra o processo físico através do qual a distribuição de velocidades é atingida. Se duas amostras de gás em temperaturas diferentes são misturadas, eventualmente o equilíbrio será atingido em alguma temperatura intermediária T', e uma distribuição de Maxwel característica da temperatura T' é estabelecida. O mecanismo físico que faz com que a distribuição de Maxwel seja atingida é as colisões entre moléculas. Em 1872, Boltzmann deduziu a distribuição de Maxwell através de um método baseado na dinâmica das colisões moleculares.

Um problema significativo da dedução original de Maxwell é o uso da suposição 2, que assegura serem as variáveis v_x, v_y e v_z estatisticamente independentes uma da outra. Esta suposição não é óbvia, de modo que a dedução não pode ser considerada realmente satisfatória. Deduções posteriores feitas por Maxwell e por Boltzmann usaram suposições mais plausíveis. Talvez a melhor justificativa teórica da lei de distribuição da velocidade de Maxwell seja considerá-la como um caso especial da lei de distribuição mais geral de Boltzmann, que será obtida na Seção 21.5 a partir dos princípios gerais da mecânica estatística. Sob condições de temperatura extremamente baixa ou massa específica extremamente alta, a lei de distribuição de Maxwell não é válida, devido aos efeitos quânticos, e as componentes do vetor velocidade v_x, v_y e v_z não são mais estatisticamente independentes; veja Seções. 21.3, 21.5 e Probl. 21.24.

14.5 APLICAÇÕES DA DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL

A função de distribuição de Maxwell $G(v)$ pode ser usada para calcular o valor médio de qualquer função de v, pois as Eqs. (14.38) e (14.39) dão

$$\langle f(v) \rangle = \int_0^\infty f(v)G(v)\,dv$$

Por exemplo, a **velocidade média** $\langle v \rangle$ é

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty vG(v)\,dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-mv^2/2kT}v^3\,dv$$

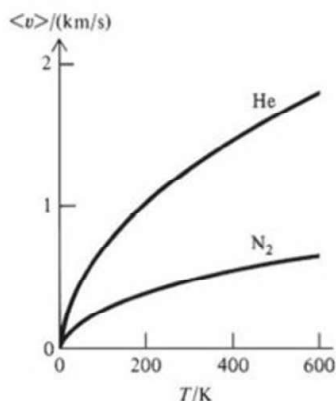



Figura 14.9

Velocidade média em função da temperatura para o He e o N_2.

onde $G(v)$ veio da Eq. (14.44). O uso da integral 6 da Tabela 14.1 com $n = 1$ e $a = m/2kT$ dá

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{2(m/2kT)^2} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8N_A kT}{\pi N_A m} \right)^{1/2}$$

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \qquad \textbf{(14.47)*}$$

A velocidade média das moléculas é proporcional a $T^{1/2}$ e inversamente proporcional a $M^{1/2}$ (Fig. 14.9).

Já sabemos [Eqs. (14.22) e (14.21)] que $v_{mq} \equiv \langle v^2 \rangle^{1/2} = (3RT/M)^{1/2}$, mas podemos verificar este resultado calculando $\int_0^\infty v^2 G(v)\,dv$ (Probl. 14.22).

A **velocidade mais provável** v_{mp} é a velocidade em que $G(v)$ é um máximo (veja Fig. 14.6). Fazendo $dG(v)/dv = 0$, determinamos que (Probl. 14.21)

$$v_{mp} = (2RT/M)^{1/2}$$

As velocidades v_{mp}, $\langle v \rangle$, v_{mq} permitem escrever a razão $2^{1/2}:(8/\pi)^{1/2}:3^{1/2} = 1{,}414:1{,}596:1{,}732$. Assim, $v_{mp}:\langle v \rangle:v_{mq} = 1:1{,}128:1{,}225$.

EXEMPLO 14.2 Cálculo de $\langle v \rangle$

Determine a $\langle v \rangle$ para (*a*) O_2 a 25°C e 1 bar; (*b*) H_2 a 25°C e 1 bar.

A substituição em (14.47) dá para o O_2

$$\langle v \rangle = \left[\frac{8(8{,}314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{\pi(0{,}0320 \text{ kg mol}^{-1})} \right]^{1/2} = \left[\frac{8(8{,}314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2})\ 298}{3{,}14(\ 0{,}0320 \text{ kg})} \right]^{1/2}$$

$$\langle v \rangle = 444 \text{ m/s} \qquad \text{para o } O_2 \text{ a } 25°\text{C} \qquad (14.48)$$

uma vez que 1 J = 1 kg m² s⁻² [Eq. (2.12)]. Como o joule, uma unidade do SI, foi usado em R, a massa molar M foi expressa em kg mol^{-1}. A velocidade de 444 m/s é 993 mi/hr, o que mostra que na temperatura ambiente as moléculas do gás não são lentas.

Para o H_2, obtemos $\langle v \rangle = 1770$ m/s a 25°C. Na mesma temperatura, as moléculas do H_2 e do O_2 têm a mesma energia cinética média $\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$. Logo, as moléculas de H_2 têm que se mover mais rápido em média para compensar sua massa menor. A massa de uma molécula de H_2 é 1/16 da massa de uma molécula de O_2 e se move quatro vezes mais rápido em média.

Exercício

Determine a v_{mq} para o He(*g*) a O°C. (*Resposta*: 1300 m/s.)

A 25°C e 1 bar, a velocidade do som no O_2 é de 330 m/s e no H_2 é de 1330 m/s, de modo que a $\langle v \rangle$ é da mesma ordem de grandeza da velocidade do som nos gases. Isto é razoável, uma vez que a propagação do som está intimamente associada com os movimentos das moléculas dos gases. Pode ser mostrado que a velocidade do som em um gás ideal é igual a $(\gamma RT/M)^{1/2}$, onde $\gamma \equiv C_P/C_V$; veja *Zemansky and Dittman*, Seção 5-7.

A fração de moléculas cujo valor da componente x do vetor velocidade se localiza entre 0 e v'_x é dada por (14.24) com v substituída por v_x e (14.42) como

$$\frac{N(0 \le v_x \le v'_x)}{N} = \int_0^{v'_x} g(v_x)\,dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{v'_x} e^{-mv_x^2/2kT}\,dv_x \qquad (14.49)$$

onde $N(0 \le v_x \le v'_x)$ é o número de moléculas com v_x na faixa de 0 a v'_x. Seja $s \equiv (m/kT)^{1/2} v_x$.

Então, $ds = (m/kT)^{1/2}\,dv_x$, e

$$\frac{N(0 \le v_x \le v_x')}{N} = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}}\int_0^u e^{-s^2/2}\,ds \qquad \text{onde } u \equiv \left(\frac{m}{kT}\right)^{1/2} v_x' \tag{14.50}$$

A integral indefinida $\int e^{-s^2/2}ds$ não pode ser expressa em termos de funções elementares. Entretanto, expandindo o integrando $e^{-s^2/2}$ em uma série de Taylor e integrando termo a termo, pode-se expressar a integral como uma série infinita, permitindo dessa maneira que a integral definida em (14.50) seja calculada para qualquer valor de interesse de u (Probl. 14.27). A *integral da função erro de Gauss* $I(u)$ é definida como

$$I(u) \equiv \frac{1}{(2\pi)^{1/2}}\int_0^u e^{-s^2/2}\,ds \tag{14.51}$$

A Eq. (14.50) se transforma em $N(0 \le v_x \le v_x')/N = I(v_x'\sqrt{m/kT})$. A função $I(u)$ é representada graficamente na Fig. 14.10. Tabelas de $I(u)$ podem ser encontradas em *handbooks* de estatística.

A fração de moléculas com velocidade v no intervalo de 0 até v' pode ser expressa em termos da função I (veja Probl. 14.28). Devido à queda exponencial de $G(v)$ com o aumento de v, somente uma pequena fração de moléculas têm velocidades que excedem de muito v_{mp}. Por exemplo, a fração de moléculas com velocidades excedendo $3v_{mp}$ é 0,0004, somente 1 molécula em 10^{15} tem uma velocidade excedendo $6v_{mp}$, e é praticamente certo que em um mol de gás ideal somente uma única molécula tenha uma velocidade que excede $9v_{mp}$.

A distribuição de Maxwell pode ser reescrita em termos da energia cinética de translação $\varepsilon_{tr} = \frac{1}{2}mv^2$. Temos $v = (2\varepsilon_{tr}/m)^{1/2}$ e $dv = (1/2m)^{1/2}\varepsilon_{tr}^{-1/2}\,d\varepsilon_{tr}$. Se uma molécula tem uma velocidade entre v e $v + dv$, sua energia de translação está entre $\frac{1}{2}mv^2$ e $\frac{1}{2}m(v + dv)^2 = \frac{1}{2}m[v^2 + 2v\,dv + (dv)^2] = \frac{1}{2}mv^2 + mv\,dv$; isto é, sua energia de translação está entre ε_{tr} e $\varepsilon_{tr} + d\varepsilon_{tr}$, onde $\varepsilon_{tr} = \frac{1}{2}mv^2$ e $d\varepsilon_{tr} = mv\,dv$. Substituindo v e dv em (14.44) pelos seus equivalentes, obtém-se como função de distribuição para ε_{tr}

$$\frac{dN_{\varepsilon_{tr}}}{N} = 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2}\varepsilon_{tr}^{1/2}e^{-\varepsilon_{tr}/kT}\,d\varepsilon_{tr} \tag{14.52}$$

onde $dN_{\varepsilon_{tr}}$ é o número de moléculas com energia de translação entre ε_{tr} e $\varepsilon_{tr} + d\varepsilon_{tr}$. A Fig. 14.11 representa graficamente a função de distribuição (14.52). Observe a diferença na forma entre esta figura e a Fig. 14.6.

Anteriormente encontramos que a energia cinética de translação *média* é a mesma para todos os gases na mesma T. A Eq. (14.52), em que m está ausente, mostra que a função de distribuição da ε_{tr} é a mesma para todos os gases na mesma T.

Figura 14.10

Representação gráfica da integral da função erro de Gauss $I(u)$ e de $0,5 - I(u)$.

14.6 COLISÕES COM UMA PAREDE E EFUSÃO

Vamos agora calcular a frequência (ou velocidade) de colisões das moléculas de gás com uma parede do recipiente. Seja dN_w o número de moléculas que colidem com a parede W na Fig. 14.2 durante o intervalo de tempo infinitesimal dt. A frequência de colisão dN_w/dt obviamente será proporcional à área $\mathscr{A}$ da parede. Que propriedades moleculares do gás influenciam

Figura 14.11

Função de distribuição para a energia cinética a 300 K. Esta curva se aplica a qualquer gás.

a frequência de colisão com a parede? Obviamente que esta frequência será proporcional à velocidade média das moléculas, e será proporcional ao número de moléculas por unidade de volume, N/V. Assim, acreditamos que $dN_w/dt = c\mathscr{A}\langle v\rangle N/V$, onde c é uma constante. Como uma verificação da validade desta expressão, observamos que dN_w/dt tem as dimensões de tempo^{-1} e $\mathscr{A}\langle v\rangle N/V$ também tem dimensões de tempo^{-1}. Vamos agora determinar dN_w/dt.

Considere uma molécula com a componente y do vetor velocidade no intervalo entre v_y e $v_y + dv_y$,. Para esta molécula colidir com a parede W no tempo dt, ela (a) tem que estar se movendo para a esquerda (isto é, ela tem que ter $v_y > 0$) e (b) tem que estar suficientemente próxima de W para alcançá-la no tempo dt ou antes – a molécula percorre uma distância $v_y\, dt$ na direção y (que é perpendicular à parede) no tempo dt e tem que estar afastada de W no máximo dessa distância.

O número de moléculas com a componente y do vetor velocidade no intervalo de v_y a $v_y + dv_y$ é [Eq. (14.42)] $dN_{v_y} = Ng(v_y)\, dv_y$. As moléculas estão uniformemente distribuídas ao longo do recipiente, de modo que a fração de moléculas dentro da distância $v_y\, dt$ de W é $v_y\, dt/l_y$. O produto $dN_{v_y}(v_y\, dt/l_y)$ dá o número de moléculas que têm a componente y do vetor velocidade no intervalo de v_y a $v_y + dv_y$ e que estão dentro da distância $v_y\, dt$ de W. Este número é $[Ng(v_y)v_y/l_y]\, dv_y\, dt$. Dividindo pela área da parede $l_x l_z$, obtemos o número de colisões por unidade de área de W no tempo dt devido às moléculas com componente y do vetor velocidade entre v_y e $v_y + dv_y$

$$(N/V)g(v_y)v_y\, dv_y\, dt \tag{14.53}$$

onde $V = l_x l_y l_z$ é o volume do recipiente. Para obter o número total de colisões com W no tempo dt, somamos (14.53) para todos os valores positivos de v_y e multiplicamos pela área $\mathscr{A}$ de W. [Uma molécula com $v_y < 0$ não satisfaz à condição (a) e não pode atingir a parede no tempo dt. Portanto, somente valores de v_y positivos são somados.] A soma infinita de parcelas infinitesimais é a integral definida de v_y de 0 a ∞, e o número de moléculas que colidem com W no tempo dt é

$$dN_W = \mathscr{A}\,\frac{N}{V}\left[\int_0^\infty g(v_y)v_y\, dv_y\right] dt \tag{14.54}$$

O emprego de (14.42) para $g(v_y)$ e da integral 5 da Tabela 14.1 dá

$$\int_0^\infty g(v_y)v_y\, dv_y = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_0^\infty v_y e^{-mv_y^2/2kT}\, dv_y = \left(\frac{RT}{2\pi M}\right)^{1/2} = \tfrac{1}{4}\langle v\rangle$$

onde considerou-se $\langle v\rangle$ dada por (14.47). Também, como $PV = nRT = (N/N_A)RT$, o número de moléculas por unidade de volume é

$$N/V = PN_A/RT \tag{14.55}$$

A Eq. (14.54) se transforma em

$$\frac{1}{\mathscr{A}}\frac{dN_W}{dt} = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\langle v\rangle = \frac{1}{4}\frac{PN_A}{RT}\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \tag{14.56}$$

onde dN_w/dt é a frequência de colisões com uma parede de área $\mathscr{A}$.

EXEMPLO 14.3 Frequência de colisão com a parede

Calcule o número de colisões com a parede por segundo e por centímetro quadrado das moléculas de O_2 a 25°C e 1,00 atm.

Considerando (14.48) para $\langle v\rangle$, obtemos

$$\frac{1}{\mathscr{A}}\frac{dN_W}{dt} = \frac{1}{4}\,\frac{(1{,}00\text{ atm})(6{,}02\times 10^{23}\text{ mol}^{-1})}{(82{,}06\text{ cm}^3\text{ atm mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(298\text{ K})}\;4{,}44\times 10^4\text{ cm s}^{-1}$$

$$= 2{,}7\times 10^{23}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1} \tag{14.57}$$

Exercício

Para o N_2 a 350 K e 2,00 atm, determine o número de colisões das moléculas com uma parede de área igual a 1,00 cm² que ocorrem em 1,00 s. (*Resposta*: $5{,}4 \times 10^{23}$.)

Admita que exista um orifício *muito pequeno* de área $\mathcal{A}_{\text{orifício}}$ na parede e o lado externo do recipiente esteja evacuado. [Se o orifício não for muito pequeno, o gás escapará rapidamente e, portanto, a distribuição de Maxwell de velocidades usada para se obter (14.56) deixa de ser válida.] Moléculas atingindo o orifício escapam e a velocidade de escape é dada por (14.56) como

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{PN_A\mathcal{A}_{\text{orifício}}}{(2\pi MRT)^{1/2}} \tag{14.58}$$

O sinal negativo está presente porque dN, a variação infinitesimal no número de moléculas no recipiente, é negativo. O escape de um gás através de um orifício muito pequeno é denominado **efusão**. A velocidade de efusão é proporcional a $M^{-1/2}$ (*lei de Graham da efusão*). As diferenças nas velocidades de efusão podem ser usadas para separar isótopos de um elemento. Durante a Segunda Guerra Mundial, a efusão repetida do $UF_6(g)$ foi usada para separar o $^{235}UF_6$ do $^{238}UF_6$ de modo a se obter o isótopo físsil ^{235}U para ser usado em uma bomba atômica.

Seja λ a distância média que uma molécula de gás percorre entre colisões com outras moléculas de gás. Para que (14.58) possa ser aplicada, o diâmetro do orifício $d_{\text{orifício}}$ tem que ser muito menor do que λ. De outro modo, as moléculas colidirão entre si próximo ao orifício, desenvolvendo dessa maneira um fluxo coletivo através do orifício, o que é um afastamento da distribuição de Maxwell da Fig. 14.5. Esse fluxo macroscópico surge porque o escape das moléculas através do orifício diminui muito o número de moléculas de gás na região próxima ao orifício, abaixando a pressão próxima a ele. Portanto, na região do orifício as moléculas colidem menos no lado próximo ao orifício do que no lado longe dele e sofrem a ação de uma força líquida na direção do orifício. (Na efusão, não há nenhuma força líquida na direção do orifício.) O fluxo de gás ou líquido devido à diferença de pressão é denominado de *fluxo viscoso*, *fluxo convectivo* ou *fluxo macroscópico* (veja a Seção 15.3). A efusão é um exemplo de *fluxo de moléculas livres* (ou *fluxo de Knudsen*); neste caso, λ é tão grande que colisões intermoleculares podem ser ignoradas.

Outra condição para que (14.58) seja aplicável é que a parede seja fina. De outro modo, as moléculas de gás escapando colidem com os lados do buraco e podem ser refletidas de volta para o recipiente.

No método de Knudsen para a determinação da pressão de vapor de um sólido, mede-se a perda de massa devido à efusão do vapor em equilíbrio com o sólido em um recipiente com um orifício muito pequeno. Uma vez que $N/N_A = n = m/M$, a Eq. (14.58) dá $dm/dt = -P_{vp}\mathcal{A}_{\text{orifício}}(M/2\pi RT)^{1/2}$, onde m é a massa. Para levar em conta que algumas das moléculas que atingem o orifício são refletidas pelos lados do orifício de volta para o recipiente, um parâmetro k é colocado nesta equação para dar

$$dm/dt = -kP_{vp}\mathcal{A}_{\text{orifício}}(M/2\pi RT)^{1/2}$$

onde o *coeficiente de transmissão* (ou *fator de Clausing*) k é a fração de moléculas entrando no orifício que escapam do recipiente. O recipiente é vedado com uma placa de espessura conhecida l que contém um pequeno orifício circular de diâmetro conhecido $d_{\text{orifício}}$. Clausing aplicou a teoria cinética dos gases para obter o resultado $k = (1 + l/d_{\text{orifício}})^{-1}$. Como a pressão de vapor P_{vp} é constante, temos $dm/dt = \Delta m/\Delta t$, e

$$P_{vp} = -\frac{\Delta m}{k\mathcal{A}_{\text{orifício}}\Delta t}\left(\frac{2\pi RT}{M}\right)^{1/2} \tag{14.59}$$

A medida experimental de $\Delta m/\Delta t$ fornece a pressão de vapor.

Os pontos de fusão de sais com cátions ou ânions muito grandes podem ficar abaixo da temperatura ambiente. Estes *líquidos iônicos à temperatura ambiente* (sigla em inglês RTIL)

estão sendo muito estudados com vistas à sua utilização como solventes ecologicamente corretos para misturas reacionais. A pressão de vapor à temperatura ambiente dos RTIL é extremamente pequena, minimizando o escape do solvente para o ambiente. O método de Knudsen foi empregado para medir a pressão de vapor de alguns RTIL na faixa de temperatura de 440 K a 500 K (Probl. 14.33).

14.7 COLISÕES MOLECULARES E O LIVRE PERCURSO MÉDIO

A teoria cinética permite que as colisões intermoleculares sejam calculadas. Adotamos o modelo aproximado de uma molécula como uma esfera rígida de diâmetro d. Admitimos que não existem forças intermoleculares exceto no momento da colisão, quando as moléculas se afastam umas das outras semelhantemente a duas bolas de bilhar colidindo. Em altas pressões, as forças intermoleculares são significativas e as equações obtidas nesta seção não se aplicam a esta condição. As colisões intermoleculares são importantes na cinética química, uma vez que as moléculas têm que colidir umas com as outras de modo a reagirem. Colisões intermoleculares também fazem com que a distribuição de Maxwell das velocidades permaneça existindo.

A dedução rigorosa da frequência de colisões é complicada, de modo que esta seção mostra somente um tratamento aproximado. (A dedução completa pode ser vista em *Present,* Seção 5-2.)

Vamos considerar as colisões em um gás puro e também em uma mistura de dois gases b e c. Tanto para o gás puro b como para uma mistura de b e c, admitimos que $z_b(b)$ é o número de colisões por unidade de tempo que uma determinada molécula de b faz com as outras moléculas de b e que Z_{bb} é o número total de colisões b-b por unidade de tempo e por unidade de volume do gás. Para uma mistura de b e c, admitimos que $z_b(c)$ é o número de colisões por unidade de tempo que uma determinada molécula de b faz com as moléculas de c e que Z_{bc} é o número total de colisões b-c por unidade de tempo e por unidade de volume. Assim,

$z_b(c) \equiv$ frequência de colisões que uma determinada molécula de b faz com as moléculas de c

$Z_{bc} \equiv$ frequência total de colisões b-c por unidade de volume

Sejam N_b e N_c os números de moléculas de b e c presentes.

Para calcular $z_b(c)$ consideramos que todas as moléculas estão em repouso, exceto uma determinada molécula de b, que se move com uma velocidade constante $\langle v_{bc}\rangle$, onde $\langle v_{bc}\rangle$ é a velocidade média das moléculas de b em relação às moléculas de c no gás real, em que todas as moléculas estão em movimento. Sejam d_b e d_c os diâmetros das moléculas de b e de c, e sejam r_b e r_c seus raios. A molécula de b se movendo colidirá com uma molécula de c sempre que a distância entre os centros do par de moléculas é menor ou igual a $\frac{1}{2}(d_b + d_c) = r_b + r_c$ (Fig. 14.12*a*). Imagine um cilindro de raio $r_b + r_c$ cujo centro é o centro da molécula de b se movendo (Fig. 14.12*b*). No tempo dt, a molécula se movendo percorrerá uma distância $\langle v_{bc}\rangle\, dt$ e varrerá um cilindro de volume $\pi(r_b + r_c)^2 \cdot \langle v_{bc}\rangle\, dt \equiv V_{\text{cil}}$. A molécula de b se movendo colidirá com todas as moléculas de c cujos centros se localizam dentro desse cilindro. Como as moléculas de c estacionárias estão distribuídas uniformemente ao longo do volume V do recipiente, o número de moléculas de c com centros dentro do cilindro é dado por $(V_{\text{cil}}/V)N_c$, e este é o número de colisões entre uma determinada molécula

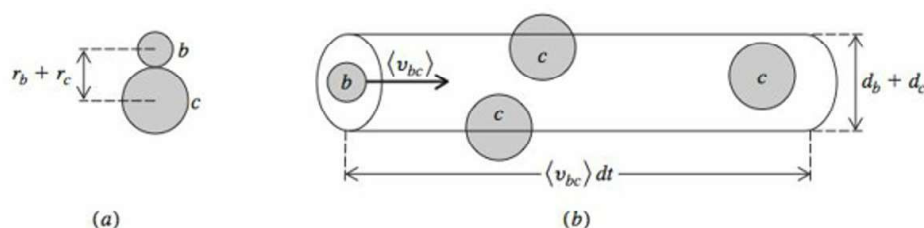



Figura 14.12

Moléculas em colisão.

de b e as moléculas de c no tempo dt. O número destas colisões por unidade de tempo é, portanto, $z_b(c) = (V_{cil}/V)N_c/dt$, e

$$z_b(c) = (N_c/V)\pi(r_b + r_c)^2\langle v_{bc}\rangle \tag{14.60}$$

Para completar a dedução, necessitamos obter $\langle v_{bc}\rangle$, a velocidade média das moléculas de b em relação às moléculas de c. A Fig. 14.13*a* mostra dos vetores deslocamento $\mathbf{r}_b$ e $\mathbf{r}_c$ das moléculas b e c a partir da origem das coordenadas. A posição de b em relação a c é especificada pelo vetor $\mathbf{r}_{bc}$. Estes três vetores formam um triângulo, e a regra usual da adição de vetores dá $\mathbf{r}_c + \mathbf{r}_{bc} = \mathbf{r}_b$, ou $\mathbf{r}_{bc} = \mathbf{r}_b - \mathbf{r}_c$. Diferenciando esta equação em relação a t e usando $\mathbf{v} \equiv d\mathbf{r}/dt$ [Eq. (2.2)], obtemos $\mathbf{v}_{bc} = \mathbf{v}_b - \mathbf{v}_c$. Esta equação mostra que os vetores $\mathbf{v}_b$, $\mathbf{v}_c$, e $\mathbf{v}_{bc}$ formam um triângulo (Fig. 14.13*b*).

Em uma colisão *b-c*, as moléculas podem se aproximar umas das outras em qualquer ângulo de 0 e 180° (Fig. 14.14*a*). O ângulo de aproximação média é de 90°, de modo que para calcular $\langle v_{bc}\rangle$ imaginamos uma colisão de 90° entre uma molécula de b com velocidade $\langle v_b\rangle$ e uma molécula de c com velocidade $\langle v_c\rangle$, em que as velocidades médias são dadas por (14.47). O triângulo formado pelos vetores na Fig. 14.13*b* é um triângulo retângulo para uma colisão de 90° (Fig. 14.14*b*), e o teorema de Pitágoras dá

$$\langle v_{bc}\rangle^2 = \langle v_b\rangle^2 + \langle v_c\rangle^2 = 8RT/\pi M_b + 8RT/\pi M_c$$

onde M_b e M_c são as massas molares dos gases b e c. A substituição em (14.60) dá

$$z_b(c) = \pi(r_b + r_c)^2[\langle v_b\rangle^2 + \langle v_c\rangle^2]^{1/2}(N_c/V)$$

$$z_b(c) = \pi(r_b + r_c)^2\left[\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_c}\right)\right]^{1/2}\frac{N_c}{V} \tag{14.61}$$

Para determinar $z_b(b)$, fazemos $c = b$ em (14.61) obtendo

$$z_b(b) = 2^{1/2}\pi d_b^2\langle v_b\rangle\frac{N_b}{V} = 2^{1/2}\pi d_b^2\left(\frac{8RT}{\pi M_b}\right)^{1/2}\frac{P_bN_A}{RT} \tag{14.62}$$

onde $N_b/V = P_bN_A/RT$ [Eq. (14.55)] foi empregada. A Eq. (14.61) é válida se b é um gás puro ou um componente de uma mistura de gases ideais.

A frequência total de colisões *b-c* é igual à frequência de colisões de uma determinada molécula de b com as moléculas de c, $z_b(c)$, multiplicada pelo número de moléculas de b. Logo, a frequência total de colisões *b-c* por unidade de volume é $Z_{bc} = N_bz_b(c)/V$, e

$$Z_{bc} = \pi(r_b + r_c)^2\left[\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_c}\right)\right]^{1/2}\left(\frac{N_b}{V}\right)\left(\frac{N_c}{V}\right) \tag{14.63}$$

Se calculássemos a frequência total de colisões *b-b* multiplicando a frequência de colisões de uma molécula de b, $z_b(b)$, pelo número de moléculas de b, estaríamos contando cada colisão *b-b* duas vezes. Por exemplo, a colisão entre as moléculas b_1 e b_2 seria contada uma vez quando a colisão fosse feita por b_1 e uma outra vez quando a colisão fosse feita por b_2. (Veja também o Probl. 14.38.) Portanto, o fator $\frac{1}{2}$ tem que ser incluído e a frequência total de colisões *b-b* por unidade de volume é $Z_{bb} = \frac{1}{2}N_bz_b(b)/V$, ou

$$Z_{bb} = \frac{1}{2^{1/2}}\pi d_b^2\langle v_b\rangle\left(\frac{N_b}{V}\right)^2 = \frac{1}{2^{1/2}}\pi d_b^2\left(\frac{8RT}{\pi M_b}\right)^{1/2}\left(\frac{P_bN_A}{RT}\right)^2 \tag{14.64}$$

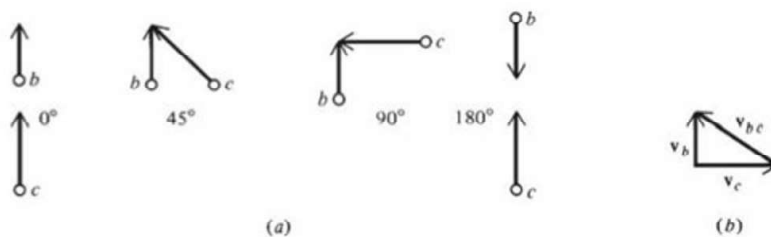



Figura 14.13

Vetores deslocamento das moléculas e vetores velocidade.

Figura 14.14

Moléculas em colisão.

EXEMPLO 14.4 Frequências de colisões intermoleculares

Calcule $z_b(b)$ e Z_{bb} para o O_2 a 25°C e 1,00 atm. A distância de ligação no O_2 é 1,2 Å.

A molécula de O_2 não é rígida nem esférica, mas uma estimativa razoável do diâmetro d no modelo de esfera rígida é considerá-lo como o dobro do comprimento de ligação: $d \approx 2{,}4$ Å. As Eqs. (14.62) e (14.48) dão a frequência de colisões de uma determinada molécula de O_2 como

$$z_b(b) \approx 2^{1/2}\pi(2{,}4 \times 10^{-8}\text{ cm})^2(44400\text{ cm/s})\frac{(1{,}00\text{ atm})(6{,}02 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1})}{(82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/ mol-K})(298\text{ K})}$$

$$z_b(b) \approx 2{,}8 \times 10^9 \text{ colisões/s} \qquad \text{para o } O_2 \text{ a } 25°\text{C e 1 atm} \qquad (14.65)$$

Mesmo que as moléculas do gás estejam muito afastadas umas das outras comparado com o diâmetro molecular, a velocidade molecular média muito elevada faz com que uma molécula realize muitas colisões por segundo. A substituição em (14.64) dá o número total de colisões por segundo por centímetro cúbico de gás como

$$Z_{bb} \approx 3{,}4 \times 10^{28}\text{ cm}^{-3}\text{ s}^{-1} \qquad \text{para o } O_2 \text{ a } 25°\text{C e 1 atm}$$

Exercício

Verifique este resultado para Z_{bb}.

O **livre percurso médio** λ (lambda) é definido como a distância média que uma molécula percorre entre duas colisões intermoleculares sucessivas. Em uma mistura de gases b e c, λ_b difere de λ_c. As moléculas de gás têm uma distribuição de velocidades. (Mais precisamente, cada espécie tem sua própria distribuição.) A velocidade de uma determinada molécula de b muda muitas vezes a cada segundo em consequência das colisões intermoleculares. Em um longo intervalo de tempo t, a velocidade média de uma dada molécula de b é $\langle v_b \rangle$, a distância que ela percorre é $\langle v_b \rangle t$, e o número de colisões que ela faz é $[z_b(b) + z_b(c)]t$. Portanto, a distância média percorrida por uma molécula de b entre as colisões é $\lambda_b = \langle v_b \rangle t/[z_b(b) + z_b(c)]t$, e

$$\lambda_b = \langle v_b \rangle / [z_b(b) + z_b(c)] \qquad (14.66)$$

onde $\langle v_b \rangle$, $z_b(b)$ e $z_b(c)$ são dadas por (14.47), (14.62) e (14.61). (Fizemos a hipótese plausível de que a velocidade promediada no tempo de uma única molécula de b é igual à velocidade média de todas as moléculas de b no gás em um determinado instante.)

Em um gás puro b, não existem colisões b-c, $z_b(c) = 0$, e

$$\lambda = \frac{\langle v_b \rangle}{z_b(b)} = \frac{1}{2^{1/2}\pi d^2(N/V)} = \frac{1}{2^{1/2}\pi d^2}\frac{RT}{PN_A} \qquad \text{gás puro} \qquad (14.67)$$

Figura 14.15

Livre percurso médio em função da pressão em um gás a 25°C para dois diâmetros moleculares diferentes. Ambas as escalas são logarítmicas.

Quando P aumenta, o livre percurso médio λ diminui (Fig. 14.15) devido ao aumento na frequência das colisões moleculares $z_b(b)$ [Eq. (14.62)].

Para o O_2 a 25°C e 1 atm, o emprego de (14.67), (14.65) e (14.48) dá

$$\lambda = \frac{4{,}44 \times 10^4\text{ cm s}^{-1}}{2{,}8 \times 10^9\text{ s}^{-1}} = 1{,}6 \times 10^{-5}\text{ cm} = 1600\text{ Å} \qquad \text{para o } O_2 \text{ a } 25°\text{C e 1 atm}$$

O tempo médio entre colisões é $\lambda/\langle v \rangle = 1/z_b(b)$, que é igual a 4×10^{-10} s para o O_2 a 25°C e 1 atm.

Observe que a 1 atm e 25°C: (*a*) λ é pequeno comparado com dimensões macroscópicas (1 cm), de modo que as moléculas colidem entre si mais frequentemente do que com as paredes do recipiente; (*b*) λ é grande comparado com as dimensões moleculares (10^{-8} cm), de modo que uma molécula se move ao longo de uma distância de muitos diâmetros moleculares antes de colidir com outra molécula; (*c*) λ é grande comparado com a distância média entre as moléculas do gás (cerca de 35 Å – Seção 2.11 e Probl. 2.55).

Um vácuo bom tem uma pressão de 10^{-6} torr $\approx 10^{-9}$ atm. Como λ é inversamente proporcional a P, o livre percurso médio no O_2 a 25°C e 10^{-9} atm é $1{,}6 \times 10^{-5}$ cm $\times\ 10^9 = 160$ m $= 0{,}1$ mi, que é grande comparado com as dimensões usuais de um recipiente. Em um bom vácuo, as moléculas do gás colidem mais frequentemente com as paredes do recipiente do que entre si. A 10^{-9} atm e 25°C uma determinada molécula de O_2 faz somente uma média de 2,8 colisões por segundo com outras moléculas do gás.

O livre percurso médio exerce um papel decisivo nas propriedades de transporte dos gases (Capítulo 15), que dependem das colisões moleculares.

A frequência muito alta de colisões intermoleculares em um gás a 1 atm levanta os seguintes pontos. Reações químicas entre gases frequentemente avançam muito lentamente. A Eq. (14.65) mostra que se todas as colisões *b-c* em uma mistura gasosa provocassem uma reação química, reações em fase gasosa a 1 atm estariam terminadas em uma fração de um segundo, o que é contrário à experiência. Geralmente, somente uma pequena fração das colisões resulta em reação, pois as moléculas colidindo têm que ter uma certa energia mínima de movimento relativo de modo a reagirem, e têm que estar apropriadamente orientadas. Devido à queda exponencial da função de distribuição $G(v)$ em alta v, somente uma pequena fração das moléculas pode ter energia suficiente para reagir.

A direção do movimento de uma molécula muda a cada colisão, e o livre percurso médio pequeno a 1 atm ($\approx 10^{-5}$ cm) faz com que o caminho percorrido pelas moléculas a assemelhe à Fig. 3.14 para o movimento Browniano.

Na dedução de (14.7) para a pressão do gás, ignoramos as colisões intermoleculares e admitimos que uma dada molécula muda o valor da sua v_y somente quando ela colide com a parede W ou com a parede W′ na Fig. 14.2. Na realidade (a menos que P seja extremamente baixa), uma molécula de gás faz muitíssimas colisões com outras moléculas do gás entre duas colisões sucessivas com a parede. Estas colisões intermoleculares produzem mudanças aleatórias na v_y da molécula i na Fig. 14.2. Para uma dedução rigorosa de (14.7) que leve em conta as colisões, veja *Present,* pp. 18-19.

14.8 A FÓRMULA BAROMÉTRICA

Para um gás ideal no campo gravitacional da Terra, a pressão do gás diminui com o aumento da altitude. Consideramos uma fina camada de gás em uma altitude z acima da superfície da Terra (Fig. 14.16). Admite-se que essa camada tenha espessura dz, massa dm e área da seção reta $\mathscr{A}$. A força atuando para cima (ascendente) F_{asc} nessa camada resulta da pressão P do gás imediatamente abaixo da camada, e $F_{asc} = P\mathscr{A}$. A força atuando para baixo (descendente) na camada resulta da força gravitacional $dm\ g$ [Eq. (2.6)] e da pressão $P + dP$ do gás imediatamente acima da camada. (dP é negativa.) Assim, $F_{desc} = g\ dm + (P + dP)\ \mathscr{A}$. Como a camada está em equilíbrio mecânico, essas forças se equilibram: $P\mathscr{A} = (P + dP)\ \mathscr{A} + g\ dm$, e

$$dP = -(g/\mathscr{A})\ dm \tag{14.68}$$

A lei do gás ideal dá $PV = P(\mathscr{A}\ dz) = (dm/M)RT$, de modo que $dm = (PM\mathscr{A}/RT)\ dz$, e (14.68) se transforma, após a separação das variáveis P e z

$$dP/P = -(Mg/RT)\ dz \tag{14.69}$$

Seja P_0 a pressão na altitude zero (a superfície da Terra) e seja P' a pressão na altitude z'. A integração de (14.69) dá

$$\ln \frac{P'}{P_0} = -\int_0^{z'} \frac{Mg}{RT}\ dz \tag{14.70}$$

Como a espessura da atmosfera da Terra é muito menor do que o raio da Terra, podemos desprezar a variação da aceleração da gravidade g com a altitude z. A temperatura da atmosfera muda significativamente quando z varia (Fig. 14.17), mas vamos fazer uma grande aproximação em assumir uma atmosfera isotérmica. Desprezando-se a dependência de g e de T em relação a z, Mg/RT pode ser retirado para fora da integral em (14.70) obtendo-se $\ln(P'/P_0) = -Mgz'/RT$; retirando-se as plicas, temos

$$P = P_0 e^{-Mgz/RT} \qquad \text{const. } T, g \tag{14.71}$$

Figura 14.16

Uma fina camada de gás em um campo gravitacional.

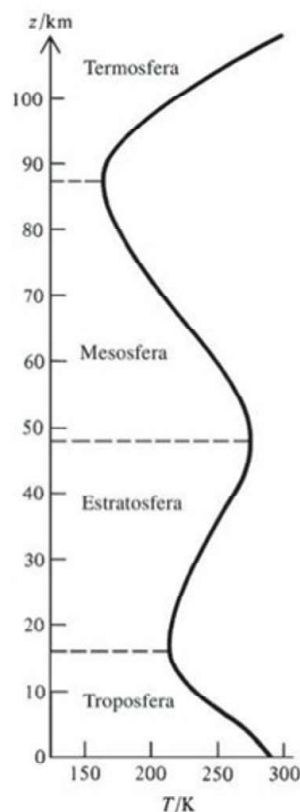



Figura 14.17

Atmosfera média da Terra em função da altitude durante o mês de junho a 40° N de latitude. (Esta figura explica por que os cumes das montanhas frequentemente estão cobertos de neve durante o ano.)

A força gravitacional sobre as moléculas aumenta a concentração de moléculas nos níveis mais baixos, e a pressão do gás e a massa específica (que é proporcional a P) diminuem exponencialmente com o aumento da altitude.

Uma forma mais geral de (14.71) é $P_2/P_1 = e^{-Mg(z_2-z_1)/RT}$, onde P_2 e P_1 são as pressões nas altitudes z_2 e z_1. Quando $Mg(z_2 - z_1)/RT$ é igual a 1, P_2 é $1/e \approx 1/2{,}7$ de P_1. Para o ar, com $M = 29$ g/mol e $T = 250$ K, a equação $Mg\ \Delta z/RT = 1$ dá $\Delta z = 7{,}3$ km. Para cada aumento de altitude de 7,3 km (4,5 mi), a pressão atmosférica diminui cerca de 1/2,7 do valor anterior. Devido à diminuição exponencial da massa específica com a altitude, mais de 99% da massa da atmosfera da Terra se localiza abaixo de 35 km de altitude.

Em uma mistura de gases ideais, cada gás i tem sua própria massa molar M_i. Pode-se mostrar (veja o Probl. 14.58 e *Guggenheim*, Seção 9.08) que uma equação como (14.71) se aplica a cada um dos gases independentemente, e $P_i = P_{i,0}e^{-M_igz/RT}$, onde P_i e $P_{i,0}$ são as pressões parciais do gás i nas altitudes z e 0. Quanto maior é M_i, mais rápido P_i diminuirá com a altitude. Entretanto, correntes de convecção, turbulência e outros fenômenos conservam os gases bem misturados na atmosfera mais baixa e média da Terra, e a massa molar média numérica do ar permanece essencialmente constante em 29 g/mol (Probl. 12.24) até 90 km. Acima de 90 km, as frações molares dos gases mais leves aumentam, e acima de 800 km as espécies predominantes são H, H_2 e He.

Devido à dependência de T com z, a Eq. (14.71) é somente uma grande aproximação das pressões atmosféricas reais. A Fig. 14.18 representa graficamente as pressões atmosféricas observadas P_{obs} e as pressões calculadas P_{calc} a partir de (14.71) usando uma temperatura média $T = 250$ K (Fig. 14.17), $M = 29$g/mol, $g = 9{,}81$ m/s², e $P_0 = 1013$ mbar [Eqs. (1.10) e (1.11)].

EXEMPLO 14.5 Variação da pressão do gás com a altitude

Um recipiente de O_2 a 1,00 bar e 25°C tem 100 cm de altura e está no nível do mar. Calcule a diferença de pressão entre o gás no fundo e o gás no topo do recipiente.

A partir de (14.71), $P_{topo} = P_{fundo}e^{-Mgz/RT}$, de modo que $P_{fundo} - P_{topo} = P_{fundo}(1 - e^{-Mgz/RT})$. Temos então

$$\frac{Mgz}{RT} = \frac{(0{,}0320\ \text{kg mol}^{-1})(9{,}81\ \text{m s}^{-2})(1{,}00\ \text{m})}{(8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})(298\ \text{K})} = 0{,}000127$$

$$P_{fundo} - P_{topo} = (1{,}00\ \text{bar})(1 - e^{-0{,}000127}) = 0{,}000127\ \text{bar} = 0{,}095\ \text{torr}$$

Exercício

Se a pressão do ar no andar mais alto de um edifício é 4,0 torr menor do que a pressão do ar no andar mais baixo, quantos andares esse edifício tem? Considere que cada andar tem 10 ft (1ft = 0,304799 m) de altura e faça suposições razoáveis. (*Resposta*: 16.)

14.9 A LEI DA DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN

Como $P = NRT/N_AV$, a razão P/P_0, na equação barométrica (14.71) é igual a $N(z)/N(0)$, onde $N(z)$ e $N(0)$ são os números de moléculas em camadas finas de volumes iguais na alturas z e 0. Também, $Mgz/RT = N_Amgz/N_AkT = mgz/kT$, onde m é a massa de uma molécula. A grandeza mgz é igual a $\varepsilon_p(z) - \varepsilon_p(0) \equiv \Delta\varepsilon_p$, onde $\varepsilon_p(z)$ e $\varepsilon_p(0)$ são as energias potenciais nas alturas z e 0 [veja a Eq. (2.22)]. Portanto, (14.71) pode ser escrita como

$$N(z)/N(0) = e^{-[\varepsilon_p(z)-\varepsilon_p(0)]/kT} = e^{-\Delta\varepsilon_p/kT} \tag{14.72}$$

A lei de distribuição de v_x (14.42) fica $dN_{v_x}\ /\ N = Ae^{-\varepsilon_{tr}/kT}dv_x$, onde $\varepsilon_{tr} = \frac{1}{2}mv_x^2$. Sejam dN_1 e dN_2 os números de moléculas cujos valores de v_x se localizam nos intervalos $v_{x,1}$ a $v_{x,1} + dv_x$ e $v_{x,2}$ a $v_{x,2} + dv_x$, respectivamente. Então

$$dN_2/dN_1 = e^{-(\varepsilon_{tr,2}-\varepsilon_{tr,1})/kT} = e^{-\Delta\varepsilon_{tr}/kT} \tag{14.73}$$

As Eqs. (14.72) e (14.73) são casos especiais de uma expressão mais geral, que é a **lei de distribuição de Boltzmann**:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\Delta\varepsilon/kT} \qquad \text{onde } \Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \qquad \textbf{(14.74)*}$$

Nesta equação, N_1 é o número de moléculas no estado 1 e ε_1 é a energia do estado 1; N_2 é o número de moléculas no estado 2. O **estado** de uma partícula é definido na mecânica clássica especificando-se sua posição e velocidade em intervalos infinitesimais. A Eq. (14.74) é um resultado da mecânica estatística para um sistema em equilíbrio térmico e será deduzida na Seção 21.5. Se ε_2 é maior do que ε_1, então $\Delta\varepsilon$ é positivo e (14.74) mostra que N_2 é menor que N_1. *O número de moléculas em um estado diminui com o aumento da energia do estado.*

A presença do termo v^2 na distribuição de Maxwell das velocidades, Eq. (14.44), parece contradizer a distribuição de Boltzmann (14.74), mas não é isso que ocorre. N_1 em (14.74) é o número de moléculas em um dado estado, e muitos estados diferentes podem ter a mesma energia. Assim, moléculas que têm a mesma velocidade escalar, mas vetores velocidade diferentes, estão em estados diferentes mas têm a mesma energia translacional. Os vetores velocidade dessas moléculas apontam para direções diferentes, mas têm os mesmos comprimentos e suas setas se localizam todas na mesma camada esférica fina na Fig. 14.4. O termo $4\pi v^2$ em (14.44) surge das moléculas que têm a mesma velocidade escalar v, mas diferentes vetores velocidade **v**. O emprego da função de distribuição do vetor velocidade através das Eqs. (14.29) e (14.43) para $dN_{v_xv_yv_z}/N$ dá um resultado como (14.73), em concordância com a lei de distribuição de Boltzmann.

Figura 14.18

A linha contínua no gráfico de cima mostra a pressão em função da altitude na atmosfera da Terra. A linha pontilhada é a fórmula barométrica (14.71). O gráfico de baixo representa graficamente o erro percentual da fórmula barométrica em função da altitude.

14.10 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE GASES POLIATÔMICOS IDEAIS

Na Seção 14.3, usamos a teoria cinética para mostrar que $C_{V,\text{m}} = \frac{3}{2}R$ para um gás monoatômico ideal. O que dizer a respeito dos gases poliatômicos? A energia térmica adicionada a um gás de moléculas poliatômicas pode aparecer como energia rotacional e energia vibracional (bem como energia translacional) das moléculas do gás (Seção 2.11), de modo que a capacidade calorífica molar $C_{V,\text{m}} = (\partial U_\text{m}/\partial T)_V$ de um gás poliatômico excede a de um gás monoatômico. Existe também a energia eletrônica molecular, mas esta geralmente não é excitada a não ser em temperaturas muito altas, tipicamente 10^4 K. Esta seção esboça o tratamento da teoria cinético-mecânica clássica para as contribuições da rotação e vibração das moléculas para U_m e $C_{V,\text{m}}$.

A energia de uma molécula monoatômica em um gás ideal é dada por

$$\varepsilon = \tfrac{1}{2}mv_x^2 + \tfrac{1}{2}mv_y^2 + \tfrac{1}{2}mv_z^2 + \varepsilon_\text{el} = p_x^2/2m + p_y^2/2m + p_z^2/2m + \varepsilon_\text{el} \qquad (14.75)$$

onde as componentes do momento são $p_x \equiv mv_x$, $p_y \equiv mv_y$, $p_z \equiv mv_z$, e onde ε_el é a energia eletrônica.

A energia interna molar U_m de um gás é a soma das energias das moléculas individuais e, portanto, é igual ao número de Avogadro N_A vezes a energia molecular média: $U_\text{m} = N_\text{A}\langle\varepsilon\rangle$. A partir da Eq. (14.37), temos que $\langle v_x^2\rangle = kT/m$ e $\langle\frac{1}{2}mv_x^2\rangle = \frac{1}{2}kT$. Por mol de gás, temos $N_\text{A}\langle\frac{1}{2}mv_x^2\rangle = \frac{1}{2}N_\text{A}kT = \frac{1}{2}RT$ como a contribuição do movimento translacional na direção x para a energia interna molar U_m. Como $C_{V,\text{m}} = \partial U_\text{m}/\partial T$, obtemos a contribuição de $\frac{1}{2}R$ para $C_{V,\text{m}}$ devido à energia translacional das moléculas na direção x e uma contribuição total de $\frac{3}{2}R$ para $C_{V,\text{m}}$, devido às energias translacionais nas direções x, y e z, conforme observado na Eq. (14.18).

Para uma molécula poliatômica, a energia translacional é a mesma que em (14.75) e, portanto, contribui com $\frac{3}{2}R$ para a $C_{V,\text{m}}$ de um gás de moléculas poliatômicas, o mesmo que para um gás de moléculas monoatômicas. Entretanto, as moléculas poliatômicas também têm energia rotacional e vibracional. As expressões da mecânica clássica para a energia rotacional e para a energia vibracional das moléculas mostram essas energias como a soma de vários termos, cada um deles proporcional ao quadrado de um momento ou ao quadrado de uma coordenada; esses termos são ditos serem *quadráticos* no momento ou na coordenada. Aplica-se a lei de distribuição de Boltzmann (14.74) para mostrar que $\langle cw^2\rangle = \frac{1}{2}kT$, onde c é uma constante e w é um momento ou uma coordenada (Probl. 14.49). Assim, a mecânica

estatística clássica prediz que: cada termo na expressão para a energia molecular que é quadrático em um momento ou uma coordenada contribuirá com $\frac{1}{2}RT$ para U_m e $\frac{1}{2}R$ para $C_{V,m}$. Este é o *princípio da equipartição da energia*.

A energia molecular é a soma das energias de translação, de rotação, de vibração e eletrônica: $\varepsilon = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{el}$. A energia translacional é dada por (14.75), pois $\varepsilon_{tr} = p_x^2/2m + p_y^2/2m + p_z^2/2m$. Como ε_{tr} tem três termos, cada um quadrático em um momento, o princípio da equipartição diz que ε_{tr} contribui com $3 \times \frac{1}{2}R = \frac{3}{2}R$ para $C_{V,m}$. Esse resultado concorda com os dados experimentais de gases monoatômicos.

Figura 14.19

Representação gráfica do C_V molar do $CO_2(g)$ a 1 atm em função de T. O valor do teorema da equipartição é $C_{V,m} = 6{,}5R$.

Os movimentos de rotação e de vibração serão considerados no Capítulo 20. Neste momento, simplesmente apresentaremos os resultados daquele capítulo sem justificá-los. Para uma molécula linear (por exemplo, H_2, CO_2, C_2H_2), a expressão da mecânica clássica para ε_{rot} tem dois termos quadráticos, e para ε_{vib} tem $2(3\mathcal{N} - 5)$ termos quadráticos, em que $\mathcal{N}$ é o número de átomos na molécula. Para uma molécula não linear (por exemplo, H_2O, CH_4), ε_{rot} tem três termos quadráticos e ε_{vib} tem $2(3\mathcal{N} - 6)$ termos quadráticos. Assim, uma molécula linear tem $3 + 2 + 2(3\mathcal{N} - 5) = 6\mathcal{N} - 5$ termos quadráticos em ε, e é predito que $C_{V,m}$ seja igual a $(3\mathcal{N} - 2{,}5)R$ para um gás ideal de moléculas lineares, admitindo que T não é suficientemente alta para excitar a energia eletrônica. Uma molécula não linear tem $3 + 3 + 2(3\mathcal{N} - 6) = 6\mathcal{N} - 6$ termos quadráticos em ε, e é predito que $C_{V,m}$ é igual a $(3\mathcal{N} - 3)R$ para um gás ideal de moléculas não lineares, exceto em T extremamente alta. Esses resultados se aplicam a todas as temperaturas abaixo de 10^4 K.

Para o CO_2, considerado como um gás ideal, o teorema da equipartição prediz que $C_{V,m} = [3(3) - 2{,}5]R = 6{,}5R$, independente de T. Valores experimentais de $C_{V,m}$ para o CO_2 em baixa pressão estão representados graficamente na Fig. 14.19 e diferem da predição da equipartição. Desacordos semelhantes entre valores experimentais de $C_{V,m}$ e os preditos pelo teorema da equipartição ocorrem para outros gases poliatômicos. Em geral, $C_{V,m}$ aumenta com T e atinge o valor da equipartição somente em alta T. Os dados experimentais mostram que o teorema da equipartição é *falso*. O princípio da equipartição falha porque usa a expressão da mecânica clássica para a energia molecular, enquanto as rotações e vibrações obedecem à mecânica quântica, não à mecânica clássica. A teoria quântica das capacidades caloríficas é discutida nos Capítulos 21 e 23. Exceto em temperaturas extremamente baixas, o tratamento da mecânica clássica da energia translacional molecular é uma aproximação muito boa e o movimento translacional contribui com $\frac{3}{2}R$ para a $C_{V,m}$ de um gás.

14.11 RESUMO

Obtivemos uma expressão para a pressão exercida por um gás ideal considerando as colisões das moléculas com as paredes do recipiente. A comparação dessa expressão com $PV = nRT$ mostrou que a energia translacional total das moléculas no gás é $E_{tr} = \frac{3}{2}nRT$. Segue-se que a energia translacional média por molécula do gás é $\langle\varepsilon_{tr}\rangle = \frac{3}{2}kT$. O uso de $\varepsilon_{tr} = \frac{1}{2}mv^2$ dá a velocidade média quadrática como as $v_{mq} = (3RT/M)^{1/2}$.

Partindo da suposição de que a distribuição de velocidade é independente da direção e que os valores dos componentes v_x, v_y e v_z de uma molécula são estatisticamente independentes uns dos outros, obtivemos as leis de distribuição de Maxwell para a velocidade v e as componentes do vetor velocidade v_x, v_y e v_z das moléculas de gás (Fig. 14.5 e 14.6). A fração de moléculas com a componente x do vetor velocidade entre v_x e $v_x + dv_x$ é $dN_{v_x}/N = g(v_x)\,dv_x$, onde $g(v_x) = (m/2\pi kT)^{1/2} \exp(-\frac{1}{2}mv_x^2 / kT)$. A fração de moléculas com velocidade entre v e $v + dv$ é $dN_v/N = G(v)\,dv$, onde $G(v) = 4\pi v^2 g(v_x)g(v_y)g(v_z)$ e é dada por (14.44). O emprego de $G(v)$ permite o cálculo do valor médio de qualquer função de v através de $\langle f(v)\rangle = \int_0^\infty f(v)G(v)\,dv$. Por exemplo, obtivemos que $\langle v\rangle = (8RT/\pi M)^{1/2}$.

A frequência de colisões das moléculas de gás com uma parede e a velocidade de efusão através de um orifício muito pequeno são dadas pelas Eqs. (14.56) e (14.58). Foram obtidas expressões para a frequência de colisão $z_b(c)$ de uma única molécula de b com as moléculas de c e para a frequência total de colisões entre b-c por unidade de volume, Z_{bc}. O livre percurso médio λ é a distância média que uma molécula percorre entre colisões sucessivas, e é dado por (14.67).

A distribuição de moléculas entre seus possíveis estados é dada pela lei da distribuição de Boltzmann $N_2/N_1 = e^{-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/kT}$ [Eq. (14.74)].

O teorema da equipartição clássica para as capacidades caloríficas de gases poliatômicos prediz resultados incorretos.

Importantes tipos de cálculos discutidos neste capítulo incluem:

- Cálculo da energia translacional média das moléculas $\langle\varepsilon_{tr}\rangle = \frac{3}{2}kT$.
- Cálculo da capacidade calorífica de um gás ideal monoatômico, $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$.
- Cálculo da velocidade média quadrática das moléculas de gás, $v_{mq} = (3RT/M)^{1/2}$.
- Uso da função de distribuição $G(v)$ para calcular a probabilidade $G(v)\,dv$ que uma molécula de gás tenha sua velocidade entre v e $v + dv$.
- Uso das funções de distribuição $G(v)$ e $g(v_x)$ para calcular valores médios de funções de v ou v_x a partir de $\langle f(v)\rangle = \int_0^\infty f(v)G(v)dv$ ou $\langle f(v_x)\rangle = \int_{-\infty}^\infty f(v_x)g(v_x)dv_x$.
- Cálculo das integrais da teoria cinética dos gases da forma $\int_{-\infty}^\infty x^m e^{-ax^2}\,dx$ usando as integrais da Tabela 14.1.
- Cálculo da frequência de colisão com uma parede considerando (14.56).
- Cálculo da velocidade de escape através de um orifício e da pressão de vapor de um sólido aplicando (14.58) e (14.59).
- Cálculo da frequência de colisão de uma molécula $z_b(c)$ e da frequência total de colisão por unidade de volume, Z_{bc}, usando (14.61) e (14.63).
- Cálculo do livre percurso médio (14.67).
- Cálculo das pressões em uma atmosfera isotérmica empregando $P = P_0e^{-Mgz/RT}$.
- Cálculo dos valores de $C_{V,m}$ de gases em altas temperaturas usando o teorema da equipartição.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Kauzmann; Kennard; Present; Tabor.

PROBLEMAS

Seção 14.2

14.1 Verdadeiro ou Falso? (*a*) A velocidade v de uma molécula nunca é negativa. (*b*) A componente do vetor velocidade v_x de uma molécula nunca é negativa.

Seção 14.3

14.2 Verdadeiro ou Falso? (*a*) $C^\circ_{P,m,500}$ é a mesma para o He(*g*) e para o Ne(*g*). (*b*) v_{mq}, a 400 K e 1 bar, é a mesma para o He(*g*) e para o Ne(*g*). (*c*) $\langle\varepsilon_{tr}\rangle$ é a mesma pra o $N_2(g)$ e para o He(*g*) a 300 K e 1 bar. (*d*) A 300 K e 1 bar, v_{mq} é maior no He(*g*) do que no Ne(*g*).

14.3 Calcule a energia translacional total das moléculas, a 25°C e 1,0 atm, para (*a*) 1,00 mol de O_2; (*b*) 1,00 mol de CO_2; (*c*) 470 mg de CH_4.

14.4 Calcule a energia translacional média de uma molécula, a 298°C e 1 bar, para (*a*) O_2; (*b*) CO_2.

14.5 Calcule $\langle\varepsilon_{tr}(100°C)\rangle/\langle\varepsilon_{tr}(0°C)\rangle$ para um gás ideal.

14.6 Calcule $v_{mq}(\text{Ne})/v_{mq}(\text{He})$ a 0°C.

14.7 Em que temperatura as moléculas de H_2 terão a mesma velocidade média quadrática que as moléculas de O_2 têm a 20°C? Resolva este problema sem calcular a v_{mq} para o O_2.

14.8 Calcule a energia cinética translacional total das moléculas do ar em um recinto de 5,0 m × 6,0 m × 3,0 m, 20°C e 1,00 atm. Repita o cálculo para 40°C e 1,00 atm

Seção 14.4

14.9 (*a*) Dê o intervalo de valores de v. (*b*) Dê o intervalo de valores de v_x. (*c*) Sem fazer qualquer cálculo, dê os valores de $\langle v_y\rangle$ no $O_2(g)$ a 298 K e 1 bar. (*d*) Para a fórmula $dN_v/N = G(v)\,dv$, enuncie em palavras qual é o significado de dN_v.

14.10 Verdadeiro ou Falso? (*a*) A 300 K e 1 bar, $v_{x,mp}$ é a mesma no He(*g*) e no $N_2(g)$. (*b*) A 300 K e 1 bar, v_{mp} é a mesma no He(*g*) e no $N_2(g)$. (*c*) A 300 K e 1 bar, $\langle\varepsilon_{tr}\rangle$ é a mesma no He(*g*) e no $N_2(g)$. (*d*) A função de distribuição $G(v)$ é adimensional.

14.11 Calcule para 1,00 mol de O_2, a 300 K e 1,00 atm: (*a*) o número de moléculas cuja velocidade fica no intervalo entre 500,000 e 500,001 m/s (como este intervalo de velocidade é muito pequeno, a função de distribuição varia muito pouco neste intervalo e ele pode ser considerado infinitesimal); (*b*) o número de moléculas com v_z no intervalo entre 150,000 e 150,001 m/s; (*c*) o número de moléculas que têm simultaneamente v_z no intervalo entre 150,000 e 150,001 m/s e que têm v_x no intervalo entre 150,000 e 150,001 m/s.

14.12 Para o $CH_4(g)$, a 300 K e 1 bar, calcule a probabilidade de que uma molécula qualquer tenha sua velocidade no intervalo de 400,000 a 400,001 m/s. Este intervalo é suficientemente pequeno para ser considerado infinitesimal.

14.13 Use a Fig. 14.6 para calcular o número de moléculas de 1,00 mol de $N_2(g)$ que têm velocidades no intervalo de 500,0000 a 500,0002 m/s a (*a*) 300 K; (*b*) 1000 K.

14.14 (*a*) Mostre que, se v_2 é suficientemente próximo de v_1 para que $G(v)$ seja considerada como praticamente constante no intervalo entre v_1 e v_2, então a Eq. (14.24) dá $\Pr(v_1 \leq v \leq v_2) \approx G(v)(v_2 - v_1)$. (*b*) Calcule a variação percentual de $G(v)$ no intervalo de velocidades do exemplo na Seção 14.4.

14.15 (*a*) Para O_2, a 25°C e 1 atm, calcule a razão entre a probabilidade de que uma molécula tenha sua velocidade de 500 m/s localizada em um intervalo infinitesimal dv e a probabilidade de que tenha sua velocidade de 1500 m/s localizada em um intervalo infinitesimal dv. (*b*) Em que temperatura o $O_2(g)$ tem $G(v)$, em v = 500 m/s, igual a $G(v)$, em v = 1500 m/s?

14.16 (*a*) Verifique a Eq. (14.41) para a média de uma soma. (*b*) Mostre que $\langle cf(w)\rangle = c\langle f(w)\rangle$, onde c é uma constante.

14.17 No mundo encantado da Terra Plana, todas as coisas são bidimensionais. Determine a expressão para a probabilidade de que uma molécula em um gás ideal bidimensional tenha a sua velocidade no intervalo entre v e $v + dv$.

14.18 (*a*) Use a Fig. 14.5 para explicar por que $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\, dx = 2\int_0^{\infty} e^{-ax^2}\, dx$. Esta é a integral 1 na Tabela 14.1 com $n = 0$, e um argumento semelhante mostra a validade da integral 1. (*b*) Esboce a função xe^{-ax^2} e explique por que $\int_{-\infty}^{\infty} xe^{-ax^2}\, dx = 0$. Um argumento semelhante mostra a validade da integral 4.

14.19 (*a*) Deduza a integral 5 na Tabela 14.1 através da mudança para uma nova variável. (*b*) A integral definida 5 na Tabela 14.1 é uma função do parâmetro a, que aparece no integrando. Para esta integral pode-se mostrar (veja *Sokolnikoff and Redheffer*, p. 348) que

$$\frac{\partial}{\partial a}\int_c^d f(x, a)\, dx = \int_c^d \frac{\partial f(x, a)}{\partial a}\, dx$$

Derive a integral 5 em relação a a para mostrar que $\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2}\, dx = 1/2a^2$. (*c*) Determine $\int_0^{\infty} x^5 e^{-ax^2}\, dx$. A diferenciação repetida dá a integral 6.

Seção 14.5

14.20 Para o CO_2, a 500 K, calcule (*a*) v_{mq}; (*b*) $\langle v\rangle$; (*c*) v_{mp}.

14.21 Mostre que $v_{mp} = (2RT/M)^{1/2}$.

14.22 Use a distribuição de Maxwell para verificar que $\langle v^2\rangle = 3RT/M$.

14.23 Considere a distribuição de v para determinar $\langle v^3\rangle$ para as moléculas de um gás ideal. $\langle v^3\rangle$ é igual a $\langle v\rangle\langle v^2\rangle$?

14.24 (*a*) Determine $\langle v_x\rangle$ para as moléculas de um gás ideal. Dê uma explicação física para o resultado. (*b*) $\langle v_x^2\rangle$ é dada por (14.37). Explique por que $\langle v_x\rangle^2 \neq \langle v_x^2\rangle$. (*c*) Determine $v_{x,mq}$. (*d*) O que é $v_{x,mq}$?

14.25 Determine $\langle v_x^4\rangle$ para as moléculas de um gás ideal.

14.26 Determine a energia translacional molecular mais provável, $\varepsilon_{tr,mp}$, para um gás ideal. Compare com $\langle\varepsilon_{tr}\rangle$.

14.27 (*a*) Mostre que $(2\pi)^{1/2}I(u) = \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n u^{2n+1}/[(2n+1)2^n n!] = u - u^3/6 + u^5/40 - u^7/336 + \ldots$, onde $I(u)$ é definido por (14.51). [*Sugestão*: Use (8.37) com $x = -s^2/2$.] (*b*) Use a série para verificar que $I(0{,}30) = 0{,}118$. (*c*) Se você tem uma calculadora que faz integração numérica, use-a para determinar $I(0{,}30)$.

14.28 (*a*) Use integração por partes para mostrar que a fração de moléculas cuja velocidade está na faixa de 0 a v' é

$$2I(2^{1/2}v'/v_{mp}) - 2(v'/v_{mp})\pi^{-1/2}e^{-(v'/v_{mp})^2}$$

onde a função I é definida por (14.51). (*b*) Use a Fig. 14.10 para ajudar a determinar a fração de moléculas cuja velocidade excede $4{,}243v_{mp}$.

14.29 Considere o intervalo de v como de 0 até ∞. (*a*) Explique por que isso é incorreto e dê o intervalo correto de v. (*b*) Explique por que o erro cometido ao se considerar o intervalo como de 0 e ∞ é inteiramente desprezível.

Seção 14.6

14.30 Determine a fórmula molecular do hidrocarboneto que em fase gasosa se efunde 0,872 vez mais rápido do que o O_2 através de um pequeno orifício, sendo a temperatura e a pressão iguais para ambos os gases.

14.31 Um recipiente contendo escândio sólido em equilíbrio com seu vapor a 1690 K mostra uma perda de massa de 10,5 mg em 49,5 min devido a um orifício circular de diâmetro igual a 0,1763 cm. O comprimento do orifício é muito menor do que o seu diâmetro. (*a*) Determine a pressão de vapor do Sc a 1690 K em torr. (*b*) O λ é muito maior que $d_{orifício}$? [Veja a Eq. (14.67).]

14.32 A pressão de vapor do buckminsterfulereno, $C_{60}(s)$, foi medida pelo método de Knudsen usando-se uma célula com um orifício de diâmetro igual a 0,66 mm e espessura de 0,13 mm. Uma amostra com 60 mg mostrou uma perda de massa de 0,285 mg depois de 500 s a 550°C. A 600°C, a perda de massa foi de 1,250 mg depois de 500 s. (Estas pequenas variações de massa são medidas com uma balança de precisão.) (*a*) Determine a pressão de vapor do C_{60} em cada uma dessas temperaturas. (*b*) Determine a entalpia de vaporização para essa faixa de temperatura.

14.33 A pressão de vapor do RTIL1-etil-3-metilimidazólio bis(tri fluorometilsulfonil)imida, $[C_2H_5N_2C_3H_3CH_{31}][(CF_3SO_2)_2N]$, (ponto de fusão −3°C) foi medida usando-se o método de Knudsen com uma célula cilíndrica de diâmetro interno igual a 10,0 mm coberta por uma placa com um orifício de diâmetro igual a 3,1 mm e uma espessura de 2,1 mm [D. H. Zaitsau *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110,** 7303 (2006)]. (*a*) A 464,98 K, a amostra perde 4,07 mg depois de 7250 s. A 484,16 K, a amostra perde 7,32 mg depois de 4005 s. Calcule a pressão de vapor em cada uma dessas temperaturas. (*b*) Determine a entalpia de vaporização para essa faixa de temperatura. (*c*) Como o tamanho do orifício nesse experimento não é tão pequeno, a pressão do gás próxima ao orifício é menor que a pressão de vapor de equilíbrio e o sistema está em um estado estacionário em vez de um estado de equilíbrio. Para corrigir isto, o lado direito da Eq. (14.59) é multiplicado pelo fator $(1 + k\mathcal{A}_{orifício}/\mathcal{A}_{amostra})$,

onde $\mathcal{A}_{amostra}$ é a área da superfície da amostra líquida e é igual à área da seção reta da célula. Recalcule a pressão de vapor com esta correção incluída. (*d*) A equação $\ln(P/Pa) = A - B(T/K)^{-1}$, com $A = 27{,}3$ e $B = 14290$, foi ajustada a cinco valores da P_{vp} deste composto na faixa de temperatura de 440 K a 485 K. Use essa equação para determinar a entalpia média de vaporização para essa faixa de temperatura. Use essa equação para calcular aproximadamente a pressão de vapor desse composto na temperatura ambiente.

14.34 O ar seco tinha uma fração molar de CO_2 igual a 0,00038 em 2007 (comparado com 0,00032 em 1965). Calcule a massa total de CO_2 que atinge 1 cm^2 de um lado de uma folha verde em 1 s no ar seco a 25°C e 1,00 atm.

14.35 Para um líquido em equilíbrio com seu vapor, a velocidade de evaporação das moléculas de líquido é igual à velocidade de condensação de moléculas de gás. Uma hipótese razoável é que praticamente toda molécula de vapor que atinge a superfície do líquido condensa incorporando-se no líquido. A Eq. (14.58) com P igual à pressão de vapor permite o cálculo da velocidade com que as moléculas de vapor atingem a superfície e, portanto, permite o cálculo da velocidade com que as moléculas do líquido evaporam. Para o octoil, $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$, a pressão de vapor é 0,010 torr a 393 K. Calcule o número de moléculas de octoil que evaporam para o vácuo a partir de uma superfície de 1,0 cm^2 do líquido a 393 K em 1,0 s; calcule também a massa que evapora.

14.36 Este problema justifica a afirmativa feita no Probl. 7.26 a respeito da relação entre a pressão de vapor P do C_{60} e a intensidade de pico integrada I em um espectrômetro de massa. A intensidade integrada I dos picos do C_{60} é proporcional à velocidade com que as moléculas se efundem para dentro do espectrômetro de massa e também é proporcional à probabilidade de que uma determinada molécula seja ionizada pelo feixe de elétrons do espectrômetro de massa. Esta probabilidade é proporcional ao tempo médio que leva para uma molécula passar através do feixe de elétrons e, portanto, inversamente proporcional à velocidade molecular média na direção do movimento do feixe molecular de C_{60}. Pode-se mostrar que esta velocidade média na direção do feixe em um feixe molecular de efusão é proporcional a $T^{1/2}$ (*Kauzmann*, p. 162). Considere estes resultados para mostrar que $I \propto P/T$, de modo que $P \propto IT$.

Seção 14.7

14.37 Verdadeiro ou Falso? (*a*) $Z_{bc} = Z_{cb}$. (*b*) $z_b(c) = z_c(b)$.

14.38 Um recipiente de volume igual a 1×10^{-5} cm^3 contém três moléculas do gás *b*, que representamos por b_1, b_2 e b_3. Em 1 s, ocorrem duas colisões b_1-b_2, duas colisões b_2-b_3 e duas colisões b_1-b_3. (*a*) Determine $z_b(b)$. (*b*) Determine Z_{bb} sem usar o resultado para $z_b(b)$. Z_{bb} é igual a $N_b z_b(b)/V$? Z_{bb} é igual a $\frac{1}{2}N_b z_b(b)/V$?

14.39 (*a*) Uma determinada amostra de um gás puro tem $\langle v \rangle = 450$ m/s e o tempo médio entre duas colisões sucessivas de uma dada molécula com as outras moléculas é $4{,}0 \times 10^{-10}$ s. Determine o livre percurso médio neste gás. (*b*) Para uma certa mistura dos gases B e C, os fatos a seguir são verdadeiros: $\langle v_B \rangle = 385$ m/s; uma determinada molécula de B tem um tempo médio de $5{,}0 \times 10^{-10}$ s entre duas colisões sucessivas com moléculas de B e tem um tempo médio de $8{,}0 \times 10^{-10}$ s entre colisões sucessivas com moléculas de C. Quais as moléculas que têm diâmetro maior, as de B ou a de C? Determine λ_B.

14.40 Para o N_2 (diâmetro de colisão = 3,7 Å; veja a Seção 15.3) a 25°C e 1,00 atm, calcule (*a*) o número de colisões por segundo realizado por uma molécula; (*b*) o número de colisões por segundo por centímetro cúbico. (*c*) Repita (*a*) e (*b*) para o N_2 a 25°C e $1{,}0 \times 10^{-6}$ torr (uma pressão típica do "vácuo"); economize tempo usando os resultados de (*a*) e (*b*).

14.41 A temperatura média da superfície de Marte é 220 K, e a pressão na superfície é 4,7 torr. A atmosfera de Marte é constituída principalmente de CO_2 e N_2, com pequenas quantidades de Ar, O_2, CO, H_2O e Ne. Levando em conta somente os dois principais componentes, pode-se considerar a composição da atmosfera de Marte como sendo $x_{CO_2} \approx 0{,}97$ e $x_{N_2} \approx 0{,}03$. Os diâmetros de colisão são (veja a Seção 15.3) $d_{CO_2} = 4{,}6$ Å e $d_{N_2} = 3{,}7$ Å. Para os gases a 220 K na superfície de Marte, calcule (*a*) a frequência de colisão de uma determinada molécula de CO_2 com as outras moléculas de CO_2; (*b*) a frequência de colisão de uma determinada molécula de N_2 com as moléculas de CO_2; (*c*) o número de colisões por segundo feito por uma determinada molécula de N_2; (*d*) o número de colisões CO_2-N_2 por segundo em 1,0 cm^3.

14.42 Calcule para o $N_2(g)$, com diâmetro de colisão de 3,7 Å, o livre percurso médio a 300 K e (*a*) 1,00 bar; (*b*) 1,00 torr; (*c*) $1{,}0 \times 10^{-6}$ torr.

Seção 14.8

14.43 O cume da montanha Pike Peak nos EUA fica a 14.100 ft (1ft = 0,304799 m) acima do nível do mar. Desprezando a variação de T com a altitude e considerando a temperatura média da superfície como de 290 K e a massa molecular média de 29 para o ar, calcule a pressão atmosférica no cume dessa montanha. Compare com o valor médio observado de 446 torr.

14.44 Calcule a diferença de leitura em um barômetro entre o primeiro e o quarto andar de um prédio no nível do mar, considerando que cada andar tem 10 ft de altura.

14.45 Para que aumento de altitude a pressão da atmosfera da Terra cai à metade? Considere $T = 250$ K e $M = 29$ g/mol.

14.46 Usando os dados do Probl. 14.41 e uma temperatura média de 180 K para a parte mais baixa da atmosfera de Marte, calcule a pressão atmosférica em Marte para uma altitude de 40 km. Em Marte, $g = 3{,}7$ m/s^2.

14.47 A Fig. 14.17 mostra que a temperatura na troposfera até 12 km diminui de forma aproximadamente linear com a altitude. (*a*) Considere a hipótese de que $T = T_0 - az$, onde a é uma constante, para mostrar que $P = P_0(1 - az/T_0)^{Mg/aR}$, onde P e z são a pressão e altitude até 12 km. (*b*) Calcule T_0 e a a partir da Fig. 14.17. (*c*) Calcule P a 10 km usando a fórmula de (*a*) e compare com o valor dado por (14.71) com $T = 250$ K.

Seção 14.10

14.48 (*a*) Para o CH_4, a 400 K, que valor de $C_{P,m}$ é predito pelo princípio da equipartição? (*b*) O CH_4 teria realmente este valor de $C_{P,m}$ a 400 K? (*c*) Sob que condição(ões) o CH_4 teria o valor de $C_{P,m}$ predito pelo princípio da equipartição?

14.49 Considere que w representa qualquer uma das coordenadas ou momentos nas expressões para as energias translacional, rotacional ou vibracional das moléculas; seja c o coeficiente de w^2 na expressão da energia; e seja $\varepsilon_w \equiv cw^2$. Para calcular $\langle \varepsilon_w \rangle = \langle cw^2 \rangle$, necessitamos da função de distribuição $g(w)$ para w. Suponha que dN_1 moléculas tenham um valor de w na faixa de w_1 a $w_1 + dw_1$ com

uma definição semelhante para dN_2. A definição de g dá $dN_1/N = g(w_1)\,dw$ e $dN_2/N = g(w_2)\,dw$, onde N é o número total de moléculas do gás. Fazendo a razão entre essas equações, temos $dN_2/dN_1 = g(w_2)/g(w_1)$. A lei da distribuição de Boltzmann (14.74) dá

$$\frac{dN_2}{dN_1} = \frac{g(w_2)}{g(w_1)} = e^{-[\varepsilon_w(w_2)-\varepsilon_w(w_1)]/kT} = \frac{e^{-\varepsilon_w(w_2)/kT}}{e^{-\varepsilon_w(w_1)/kT}}$$

A única maneira de essa equação ser válida para todos os valores de w_1 e w_2 é que $g(w)$ tenha a forma $g(w) = Ae^{-\varepsilon_w/kT}$, onde a constante A é determinada pela condição de que a probabilidade total é 1; $\int_{w_{mín}}^{w_{máx}} g(w)dw = 1$. Os valores máximo e mínimo de w são $-\infty$ e $+\infty$, seja w uma coordenada cartesiana ou um momento. (*a*) Mostre que $A = (c/\pi kT)^{1/2}$. (*b*) Mostre que $\langle\varepsilon_w\rangle = \frac{1}{2}kT$.

Generalidades

14.50 Calcule v_{mq} a 25°C para uma partícula de poeira de massa igual a $1{,}0 \times 10^{-10}$ g suspensa no ar, admitindo que a partícula possa ser tratada como uma molécula gigante.

14.51 $\langle v^2\rangle$ é igual a $\langle v\rangle^2$ para as moléculas de um gás ideal?

14.52 Seja s o número obtido quando um único dado cúbico é jogado. Admitindo que o dado não está viciado, aplique (14.40) para calcular $\langle s\rangle$ e $\langle s^2\rangle$. $\langle s\rangle^2$ é igual a $\langle s^2\rangle$?

14.53 O *desvio-padrão* σ_x de uma variável x pode ser definido por $\sigma_x^2 \equiv \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2$. (*a*) Mostre que $\sigma_{v_x} = (kT/m)^{1/2}$ para a distribuição de Maxwell de v_x. (*b*) Qual a fração de moléculas de um gás ideal que tem v_x com desvio-padrão de ± 1 em relação ao valor médio $\langle v_x\rangle$?

14.54 Use o método empregado na obtenção de (14.34) a partir de (14.30) para mostrar que (3.51) é a única função que satisfaz a (3.50).

14.55 Que região no espaço de velocidades da Fig. 14.3 corresponde às moléculas que têm valores de v_x entre b e c, onde b e c são duas constantes?

14.56 (*a*) Qual é a área sob a curva de 300 K na Fig. 14.6? Responda sem fazer qualquer cálculo ou integração. (*b*) Use a figura para fazer um cálculo *muito aproximado* dessa área.

14.57 Considere amostras de $H_2(g)$ e $O_2(g)$ puros, cada uma delas a 300 K e 1 atm. Para cada uma das propriedades vistas a seguir, diga que gás (se é que existe algum) tem o maior valor. Na medida do possível, responda sem consultar as fórmulas. (*a*) v_{mq}; (*b*) ε_{tr} média; (*c*) massa específica; (*d*) livre percurso médio; (*e*) frequência de colisão com uma parede de área unitária.

14.58 Assim como a condição de equilíbrio de fase em um sistema eletroquímico é $\mu_i^\alpha + z_iF\phi^\alpha = \mu_i^\beta + z_iF\phi^\beta$, onde $z_iF\phi^\alpha$ é a energia potencial eletrostática molar da espécie i na fase α, a condição de equilíbrio de fase entre camadas isotérmicas nas altitudes z^α e z^β em um campo gravitacional é (veja *Denbigh*, p. 87, para uma demonstração) $\mu_i^\alpha + M_igz^\alpha = \mu_i^\beta + M_ig\,z^\beta$, onde M_igz^α é a energia potencial gravitacional molar da espécie i em z^α. Considere essa equação para mostrar que para uma mistura de gases ideais isotérmica em um campo gravitacional, $P_i^\beta = P_i^\alpha \exp[-M_ig(z^\beta - z^\alpha)/RT]$.

14.59 (*a*) Sem olhar as figuras deste capítulo, trace, na mesma representação gráfica, $G(v)$ em função de v para os gases B e C na mesma T, onde $M_B > M_C$. (*b*) Repita (*a*) para um único gás nas temperaturas T_1 e T_2, com $T_2 > T_1$.

14.60 Quais dessas grandezas dependem do diâmetro molecular d (responda sem olhar nenhuma das fórmulas)? (*a*) λ; (*b*) $\langle v\rangle$; (*c*) $z_b(b)$; (*d*) Z_{bb}.

14.61 (*a*) Qual das quatro áreas da físico-química (Fig. 1.1) engloba o material do Capítulo 14? (*b*) Responda: o Capítulo 14 trata com sistemas em equilíbrio?

14.62 Considerando gases ideais, diga se cada uma das afirmativas a seguir é verdadeira ou falsa. (*a*) A velocidade mais provável é zero. (*b*) O valor de v_x mais provável é zero.(*c*) O valor de v_z mais provável é zero. (*d*) Em um gás puro que está em uma temperatura constante, todas as moléculas se deslocam com a mesma velocidade. (*e*) Se dois gases puros diferentes estão na mesma temperatura, a velocidade média das moléculas em um gás tem que ser a mesma velocidade média das moléculas no segundo gás. (*f*) Se dois gases puros diferentes estão na mesma temperatura, a energia cinética média das moléculas em um gás tem que ser a mesma energia cinética média das moléculas no segundo gás. (*g*) Dobrar a temperatura absoluta duplicará a velocidade média das moléculas. (*h*) A energia cinética translacional total das moléculas E_{tr} em 1 dm^3 a 1 bar e 200 K é igual a E_{tr} em 1 dm^3 a 1 bar e 400 K. (*i*) Se a temperatura de um gás ideal é conhecida, podemos predizer a energia translacional de uma única molécula escolhida ao acaso.

CAPÍTULO 15

Processos de Transporte

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

15.1 CINÉTICA

Até agora discutimos somente as propriedades de equilíbrio dos sistemas. Processos em sistemas em equilíbrio são reversíveis e são relativamente fáceis de serem abordados. Este e o próximo capítulo abordam processos em não equilíbrio, que são irreversíveis e difíceis de serem abordados. A velocidade de um processo reversível é infinitesimal. Processos irreversíveis ocorrem com velocidades diferentes de zero.

O estudo da velocidade dos processos é chamado de **cinética** ou **dinâmica**. A cinética é uma das quatro áreas da físico-química (Fig. 1.1). Um sistema pode estar fora do equilíbrio porque matéria ou energia, ou ambas, estão sendo transportadas entre o sistema e suas vizinhanças ou entre duas partes do sistema. Tais processos são **processos de transporte,** e a parte da cinética que estuda as velocidades e os mecanismos dos processos de transporte é a **cinética física**. Mesmo quando nem matéria nem energia estão sendo transportadas através do espaço, um sistema pode estar fora do equilíbrio porque certas espécies químicas no sistema estão reagindo, produzindo outras espécies. A parte da cinética que estuda as velocidades e os mecanismos das reações químicas é a **cinética química** ou **cinética das reações**. A cinética física é discutida no Capítulo 15, e a cinética química no Capítulo 16.

Há vários tipos de processos de transporte. Se existe diferença de temperatura entre o sistema e as vizinhanças ou diferença dentro do sistema, o sistema não está em equilíbrio e existe um fluxo de energia térmica. A *condução térmica* é estudada na Seção 15.2. Se existem forças desbalanceadas no sistema, ele não está em equilíbrio mecânico, e partes do sistema se movem. O escoamento dos fluidos é o assunto da *dinâmica dos fluidos* (ou *mecânica dos fluidos*). Alguns aspectos da dinâmica dos fluidos são tratados na Seção 15.3 sobre viscosidade. Se existem diferenças de concentrações das substâncias entre diferentes regiões de uma solução, o sistema não está em equilíbrio material e a matéria flui até que as concentrações e os potenciais químicos se igualem. Esse fluxo é diferente do fluxo macroscópico que surge devido a diferenças de pressão, e é chamado de *difusão* (Seção 15.4). Quando um campo elétrico é aplicado a um sistema, partículas carregadas eletricamente (elétrons e íons) sofrem a ação de uma força e se movem através do sistema, produzindo uma corrente elétrica. A *condução elétrica* é estudada nas Seções 15.5 e 15.6.

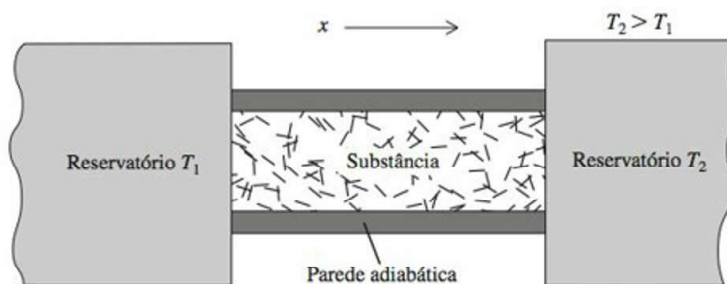
Veremos que as leis descrevendo a condução térmica, o escoamento dos fluidos, a difusão e a condução elétrica têm todas elas a mesma forma, isto é, que a velocidade de transporte é proporcional à derivada espacial (ao gradiente) de alguma propriedade.

As propriedades de transporte são importantes na determinação da rapidez com que os poluentes se espalham no ambiente (veja o Capítulo 4 de D. G. Crosby, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Oxford, 1998). Exemplos biológicos dos fenômenos de transporte incluem o fluxo de sangue, a difusão de moléculas do soluto em células e através de membranas celulares e a difusão de neurotransmissores entre células nervosas. Fenômenos de transporte, tal como a migração de espécies carregadas em um campo elétrico, são usados para separar biomoléculas e exercem um papel decisivo no sequenciamento do genoma humano (Seção 15.6).

15.2 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A Fig. 15.1 mostra uma substância em contato com dois reservatórios de calor em temperaturas diferentes. Um estado estacionário será eventualmente alcançado quando existe um gradiente

Figura 15.1

Condução de calor através de uma substância.

de temperatura uniforme *dT/dx* presente na substância, e a temperatura entre os reservatórios varia linearmente com x de T_1, na extremidade esquerda, até T_2, na extremidade direita. (O **gradiente** de uma grandeza é a sua velocidade de variação em relação a uma coordenada espacial.) A velocidade do fluxo de calor *dq/dt* que atravessa qualquer plano perpendicular ao eixo x e se localiza entre os reservatórios também será uniforme, e claramente será proporcional à $\mathscr{A}$, a área da seção transversal da substância em um plano perpendicular ao eixo x. Experimentos mostram que *dq/dt* também é proporcional ao gradiente de temperatura *dT/dx*. Assim,

$$\frac{dq}{dt} = -k\mathscr{A}\frac{dT}{dx} \qquad (15.1)$$

sendo que a constante de proporcionalidade k é a **condutividade térmica** da substância e dq é a energia térmica que no tempo dt cruza um plano de área $\mathscr{A}$ e perpendicular ao eixo x. O sinal menos aparece porque *dT/dx* é positivo, mas *dq/dt* é negativo (o calor flui para a esquerda na figura). A Eq. (15.1) é a **lei de Fourier** da condução do calor. Essa lei também é válida quando o gradiente de temperatura na substância não é uniforme; nesse caso, *dT/dx* tem valores diferentes em posições diferentes sobre o eixo x, e *dq/dt* varia de um lugar para outro. (Fourier, o descobridor das leis da condução do calor, aparentemente sofria de uma desordem da tireoide e usava um sobretudo no verão.)

k é uma propriedade intensiva cujo valor depende de T, de P e da composição. A partir de (15.1), as unidades do SI de k são $\text{J K}^{-1}\text{ m}^{-1}\text{ s}^{-1} = \text{W K}^{-1}\text{ m}^{-1}$, em que 1 watt (W) é igual a 1 J/s. Valores de k para algumas substâncias, a 25°C e 1 atm, são mostrados na Fig. 15.2. Metais são bons condutores de calor devido aos elétrons envolvidos na condução elétrica, que se movem relativamente livres através do metal. A maioria dos não metais são maus condutores de calor. Gases são péssimos condutores devido à baixa densidade de moléculas. O diamante tem a maior condutividade térmica na temperatura ambiente comparado a qualquer substância a 300 K. [Alguns cálculos teóricos indicam que nanotubos de carbono poderiam ter uma condutividade térmica maior que o diamante, mas resultados conflitantes provenientes de vários cálculos e experimentos deixam esta questão em dúvida. k para um único nanotubo de carbono com uma única parede (semelhante a muitas outras propriedades intensivas de nanomateriais) depende do comprimento do tubo, o que complica as coisas; veja J. R. Lukes e H. Zhong, *J. Heat Transfer*, **129,** 705 (2007).]

Figura 15.2

Condutividades térmicas de algumas substâncias a 25°C e 1 atm. A escala é logarítmica.

Embora o sistema na Fig. 15.1 não esteja em equilíbrio termodinâmico, admitimos que as diminutas partes do sistema possam ser atribuídos valores de variáveis termodinâmicas tais como T, U, S e P, e que todas as relações termodinâmicas usuais entre essas variáveis são válidas em cada um dos diminutos subsistemas. Esta suposição, chamada **princípio do estado local** ou **hipótese do equilíbrio local**, também é válida na maioria dos sistemas de interesse (mas não em todos).

A condutividade térmica k é uma função do estado termodinâmico local do sistema e, portanto, depende de T e de P para uma substância pura (Fig. 15.3). Para sólidos e líquidos, k pode diminuir ou crescer com o aumento de T. Para os gases, k cresce com o aumento de T (Fig. 15.7). A dependência de k em relação à pressão para os gases é discutida nesta seção.

A condução térmica é devida as colisões moleculares. Moléculas em uma região de temperatura mais alta têm uma energia média maior do que as moléculas em uma região adjacente de temperatura mais baixa. Nas colisões intermoleculares, é muito mais provável que as moléculas com energia maior transfiram energia para as moléculas com energia menor. Esse resultado provoca o aparecimento de um fluxo de energia molecular da região de T alta

para a região de T baixa. Nos gases, as moléculas se movem de forma relativamente livre, e o fluxo de energia molecular na condução térmica ocorre por uma transferência real de moléculas de uma região do espaço para uma região adjacente, onde elas sofrem colisões. Nos líquidos e sólidos, as moléculas não se movem livremente e a energia molecular é transferida por colisões sucessivas entre moléculas em camadas adjacentes, sem transferência substancial de moléculas entre as regiões.

Além da condução, calor pode ser transferido por convecção e por radiação. Na **convecção**, o calor é transferido por uma corrente de fluido movendo-se entre regiões que diferem em temperatura. Esse fluxo convectivo macroscópico surge de diferenças na pressão ou na densidade no fluido e deve ser distinguido do movimento molecular aleatório envolvido na condução térmica nos gases. Na **transferência radiativa** de calor, um corpo aquecido emite ondas eletromagnéticas (Seção 20. l), algumas das quais são absorvidas por um corpo mais frio (por exemplo, o Sol e a Terra). A Eq. (15.1) supõe a ausência de convecção e radiação. Na medida experimental de k para os fluidos, tem que se tomar muito cuidado para evitar correntes de convecção.

Figura 15.3

Condutividade térmica k da água líquida contra temperatura em diversas pressões.

Teoria Cinética da Condutividade Térmica dos Gases

A teoria cinética dos gases fornece expressões teóricas para a condutividade térmica e outras propriedades de transporte dos gases, e os resultados teóricos concordam razoavelmente com os resultados experimentais. As equações rigorosas presentes nos processos de transporte nos gases foram desenvolvidas nas décadas de 1860 e 1870 por Maxwell e por Boltzmann, mas somente em 1917 Sydney Chapman e David Enskog, trabalhando independentemente, resolveram essas equações extremamente complicadas. (A teoria de Chapman-Enskog é tão matematizada que Chapman destacou que a leitura e exposição da teoria é "como mastigar vidro".) Em vez de apresentar uma análise rigorosa, este capítulo dá tratamentos aproximados baseados na suposição de que as moléculas são esferas rígidas com um livre percurso médio dado pela Eq. (14.67). O método do livre percurso médio (criado por Maxwell em 1860) dá resultados que são qualitativamente corretos, mas quantitativamente errados.

Vamos admitir que a pressão do gás não é muito alta nem muito baixa. Nosso tratamento é baseado nas colisões entre duas moléculas e admite que não existem forças intermoleculares, exceto no momento da colisão. Em pressões altas, as forças intermoleculares nos intervalos entre as colisões tornam-se importantes e a fórmula do livre percurso médio (14.67) não se aplica. Em pressões muito baixas, o livre percurso médio λ torna-se comparável, ou maior que, as dimensões do recipiente e as colisões com as paredes tornam-se importantes. Assim, nosso tratamento se aplica somente para pressões tais que $d \ll \lambda \ll L$, em que d é o diâmetro molecular e L é a menor dimensão do recipiente. Na Seção 14.7, encontra-se que λ é aproximadamente 10^{-5} cm a 1 atm e temperatura ambiente. Como λ é inversamente proporcional à pressão, λ é 10^{-7} cm em 10^2 atm e é 10^{-2} cm em 10^{-3} atm. Assim, nosso tratamento se aplica na faixa de pressão de 10^{-2} ou 10^{-3} atm a 10^1 ou 10^2 atm.

Fazemos as seguintes hipóteses: (1) As moléculas são esferas rígidas, sem atração, de diâmetro d. (2) Todas as moléculas em uma determinada região se movem com a mesma velocidade $\langle v \rangle$ característica da temperatura daquela região e percorrem a mesma distância λ entre colisões sucessivas. (3) A direção do movimento das moléculas depois de uma colisão é completamente aleatória. (4) A cada colisão ocorre o completo ajuste da energia molecular ε; isso significa que uma molécula do gás se movendo na direção x e colidindo com uma molécula em um plano localizado em $x = x'$ passará a ter uma energia média ε' característica das moléculas no plano em x'.

As hipóteses 1 e 2 são falsas. A hipótese 3 também não é exata, pois é mais provável que depois de uma colisão uma molécula se mova na sua direção original, ou próxima a ela, que em outras direções. A hipótese 4 não é ruim para a energia translacional, mas é muito inexata para as energias rotacional e vibracional.

Consideremos que um estado estacionário esteja estabelecido na Fig. 15.1 e um plano perpendicular ao eixo x localizado em $x = x_0$ (Fig. 15.4). Para calcular k, temos que determinar a velocidade do fluxo de calor através desse plano. O fluxo de calor líquido dq através do plano x_0 no tempo dt é

$$dq = \varepsilon_L \, dN_L - \varepsilon_R \, dN_R \tag{15.2}$$

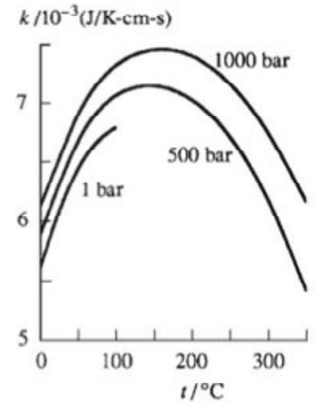
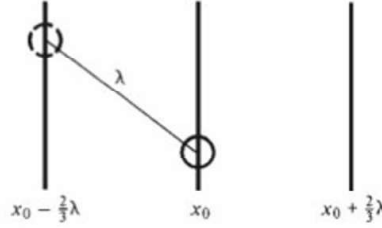



Figura 15.4

Três planos separados por $\frac{2}{3}\lambda$, sendo λ o livre percurso médio no gás.

em que dN_L é o número de moléculas vindas da esquerda que cruzam o plano x_0 no tempo dt e ε_L é a energia média (translacional, rotacional e vibracional) de cada uma dessas moléculas; dN_R e ε_R são as grandezas correspondentes para as moléculas cruzando o plano x_0 a partir da direita.

Como admitimos que não há convecção, não há fluxo líquido do gás e $dN_L = dN_R$. Para determinar dN_L, imaginamos o plano em x_0 como uma "parede" invisível e empregamos a Eq. (14.56), que fornece o número de moléculas atingindo uma parede no tempo dt como $dN = \frac{1}{4}(N/V)<v> \mathscr{A}dt$. Portanto,

$$dN_L = dN_R = \tfrac{1}{4}(N/V)\langle v\rangle \mathscr{A}\, dt \tag{15.3}$$

em que N/V é o número de moléculas por unidade de volume no plano x_0, cuja área de seção transversal é igual a $\mathscr{A}$.

As moléculas vindas da esquerda percorreram uma distância média λ desde a suas últimas colisões. As moléculas se movem para o plano x_0 em vários ângulos. Promediando os ângulos, encontramos que a distância perpendicular média do plano x_0 até o ponto da última colisão é $\frac{2}{3}\lambda$ (veja *Kennard*, p. 139-140, para a demonstração). A Fig. 15.4 mostra uma molécula "média" se movendo para o plano x_0 a partir da esquerda. As moléculas se movendo para o plano x_0 a partir da esquerda terão, de acordo com a hipótese 4, uma energia média que é característica das moléculas no plano em $x_0 - \frac{2}{3}\lambda$. Assim, $\varepsilon_L = \varepsilon_-$, sendo ε_- a energia molecular média no plano em $x_0 - \frac{2}{3}\lambda$. Semelhantemente, $\varepsilon_R = \varepsilon_+$, em que ε_+ é a energia molecular média no plano em $x_0 + \frac{2}{3}\lambda$. A Eq. (15.2) se transforma em $dq = \varepsilon_-\, dN_L - \varepsilon_+\, dN_R$ e a substituição de (15.3) para dN_L e dN_R dá

$$dq = \tfrac{1}{4}(N/V)\langle v\rangle \mathscr{A}(\varepsilon_- - \varepsilon_+)\, dt \tag{15.4}$$

A diferença de energia $\varepsilon_- - \varepsilon_+$ está diretamente relacionada com a diferença de temperatura $T_- - T_+$ entre os planos $x_0 - \frac{2}{3}\lambda$ e $x_0 + \frac{2}{3}\lambda$. Considerando que $d\varepsilon$ representa essa diferença de energia, temos

$$\varepsilon_- - \varepsilon_+ \equiv d\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dT}\, dT = \frac{d\varepsilon}{dT}\frac{dT}{dx}\, dx \tag{15.5}$$

no qual $dT \equiv T_- - T_+$ e

$$dx = (x_0 - \tfrac{2}{3}\lambda) - (x_0 + \tfrac{2}{3}\lambda) = -\tfrac{4}{3}\lambda \tag{15.6}$$

Como não admitimos a presença de forças moleculares exceto no instante de colisão, a energia total é a soma das energias das moléculas individuais, e a energia interna molar termodinâmica local é $U_m = N_A\varepsilon$, no qual N_A é a constante de Avogadro. Portanto,

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{d(U_m/N_A)}{dT} = \frac{1}{N_A}\frac{dU_m}{dT} = \frac{C_{V,m}}{N_A} \tag{15.7}$$

pois $C_{V,m} = dU_m/dT$ para um gás ideal [Eq. (2.68)]. O emprego de (15.7) e (15.6) em (15.5) dá

$$\varepsilon_- - \varepsilon_+ = -\frac{4C_{V,m}\lambda}{3N_A}\frac{dT}{dx} \tag{15.8}$$

e (15.4) se transforma em

$$dq = -\frac{N}{3N_A V}\langle v\rangle \mathscr{A} C_{V,m}\,\lambda \frac{dT}{dx}\, dt$$

Temos que $N/N_A V = n/V = m/MV = P/M$, sendo n, m, ρ e M o número de mols do gás, a massa do gás, a massa específica do gás e a massa molar do gás. Portanto,

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{\rho\langle v\rangle C_{V,\mathrm{m}}\lambda}{3M}\mathscr{A}\frac{dT}{dx}$$

A comparação com a lei de Fourier $dq/dt = -k\mathscr{A}dT/dx$ [Eq. (15.1)] dá

$$k \approx \tfrac{1}{3}C_{V,\mathrm{m}}\lambda\langle v\rangle\rho/M \qquad \text{esferas rígidas} \tag{15.9}$$

Devido à aproximação das hipóteses 2 até 4, o coeficiente numérico nessa equação está errado. Um tratamento rigoroso (*Kennard,* p. 165-180) para moléculas monoatômicas, consideradas como esferas rígidas, dá

$$k = \frac{25\pi}{64}\frac{C_{V,\mathrm{m}}\lambda\langle v\rangle\rho}{M} \qquad \text{monoatômicas, consideradas como esferas rígidas} \tag{15.10}$$

A extensão de (15.10) de forma rigorosa para gases poliatômicos é um problema muito difícil, que ainda não foi completamente resolvido. Experimentos sobre a transferência de energia intermolecular mostram que a energia rotacional-vibracional não é transferida tão facilmente nas colisões quanto a energia translacional. A capacidade calorífica $C_{V,\mathrm{m}}$ é a soma de uma parte translacional e de uma parte rotacional-vibracional [veja a Seção 14.10 e a Eq. (14.18)]:

$$C_{V,\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m,tr}} + C_{V,\mathrm{m,vib+rot}} = \tfrac{3}{2}R + C_{V,\mathrm{m,vib+rot}} \tag{15.11}$$

Como a energia rotacional-vibracional é transferida menos facilmente que a translacional, ela contribui menos para k. Portanto, na expressão de k, o coeficiente de $C_{V,\mathrm{m,vib+rot}}$ deve ser menor que o valor $25\pi/64$, que é corrigido para for $C_{V,\mathrm{m,tr}}$ [Eq. (15.10)]. Eucken apresentou argumentos não rigorosos para se considerar o coeficiente de $C_{V,\mathrm{m,vib+rot}}$ como dois quintos de $C_{V,\mathrm{m,tr}}$, e ao fazer isso obteve uma boa concordância com os experimentos. Assim, para moléculas poliatômicas, $25\pi C_{V,\mathrm{m}}/64$ em (15.10) é substituído por

$$\frac{25\pi}{64}C_{V,\mathrm{m,tr}} + \frac{2}{5}\frac{25\pi}{64}C_{V,\mathrm{m,vib+rot}} = \frac{25\pi}{64}\frac{3R}{2} + \frac{5\pi}{32}\left(C_{V,\mathrm{m}} - \frac{3R}{2}\right)$$
$$= \frac{5\pi}{32}\left(C_{V,\mathrm{m}} + \frac{9}{4}\mathrm{R}\right)$$

A condutividade térmica de um gás de moléculas poliatômicas (ou monoatômicas), consideradas como esferas rígidas, é prevista ser então

$$k = \frac{5\pi}{32}\left(C_{V,\mathrm{m}} + \frac{9}{4}R\right)\frac{\lambda\langle v\rangle\rho}{M} = \frac{5}{16}\left(C_{V,\mathrm{m}} + \frac{9}{4}R\right)\left(\frac{RT}{\pi M}\right)^{1/2}\frac{1}{N_A d^2} \qquad \text{esferas rígidas} \tag{15.12}$$

na qual foram consideradas (14.67) e (14.47) para λ e $<v>$, e a lei do gás ideal $P = PM/RT$. (Outras abordagens para o cálculo das condutividades térmicas são considerados em *Poling, Prausnitz, e O'Connell,* cap. 10.)

O uso de (15.12) para calcular k requer conhecimento do diâmetro molecular d. Mesmo uma molécula verdadeiramente esférica como o He não tem um tamanho bem definido, de modo que é difícil dizer quais os valores de d que devem ser empregados em (15.12). Na próxima seção usaremos viscosidades experimentais em fase gasosa para obter valores de d apropriados ao modelo de esfera rígida [veja (15.25) e (15.26)]. Aplicando valores de d calculados a partir de viscosidades a 0°C, determinamos as seguintes razões entre as condutividades térmicas teóricas em fase gasosa previstas por (15.12) e os valores experimentais a 0°C: 1,05 para o He, 0,99 para o Ar, 0,96 para o O_2 e 0,97 para o C_2H_6.

Como k em (15.12) varia em função de T e P? A capacidade calorífica $C_{V,\mathrm{m}}$ varia lentamente com T e muito lentamente com P. Logo, (15.12) prediz que $k \propto T^{1/2}P^0$. Surpreendentemente, a previsão é de que k é independente da pressão. À medida que P aumenta, o número de transportadores de calor (moléculas) por unidade de volume aumenta, tendendo, portanto,

a aumentar k. Entretanto, esse aumento é anulado pela diminuição de λ em (15.10) com o aumento de P. Quando λ diminui, cada molécula percorre uma distância média menor entre as colisões e é, portanto, menos efetiva no transporte de calor.

Dados mostram que, para os gases, k aumenta com a elevação de T, mas mais rapidamente que $T^{1/2}$, o comportamento previsto pelo modelo muito aproximado da esfera rígida. Moléculas na realidade são "macias" ao invés de rígidas. Além disso, elas atraem umas às outras em distâncias significativas. O uso de expressões melhores para as forças intermoleculares dá uma concordância melhor para a dependência observada de k em relação à T (*Kauzmann*, p. 218-231).

Figura 15.5

Condutividades térmicas de alguns gases em função de P a 50°C.

A previsão de que k é independente de P continua válida, desde que P não seja muito alta nem muito baixa. (Lembre da restrição $d \ll \lambda \ll L$.) Valores de k em função de P são representados graficamente para alguns gases a 50°C na Fig. 15.5. k é aproximadamente constante para pressões até cerca de 50 atm.

Em pressões muito baixas (abaixo, digamos, de 0,01 torr), as moléculas de gás na Fig. 15.1 se deslocam de um lado para outro entre os reservatórios, ocorrendo muito poucas colisões entre as moléculas. Em pressões suficientemente baixas para tornar λ substancialmente maior que a separação entre os reservatórios de calor, o calor é transferido pelas moléculas movendo-se diretamente de um reservatório para o outro, e a velocidade do fluxo de calor é proporcional à frequência das colisões das moléculas com as paredes dos reservatórios. Como a frequência de colisão com as paredes é proporcional à pressão, dq/dt torna-se proporcional à P em pressões muito baixas e tende a zero quando P tende a zero. Verifica-se que a lei de Fourier (15.1) não é válida nessa faixa de pressões muito baixas (veja *Kauzmann*, p. 206) e, assim, k não é definida nessa condição. Entre a faixa de pressão na qual dq/dt é independente de P e a faixa em que ele é proporcional à P, há uma faixa de transição na qual k cai a partir de seu valor em pressão moderada. A queda de k começa em 10 a 50 torr, dependendo do gás.

A dependência de dq/dt em relação à pressão em pressões muito baixas é a base do medidor Pirani e do medidor de termopar usados para medir pressão em sistemas a vácuo. Esses medidores têm um fio aquecido selado em um sistema a vácuo. A temperatura T e, portanto, a resistência R desse fio variam com a P do gás das vizinhanças, e o monitoramento de T ou R de um medidor apropriadamente calibrado fornece o valor de P.

Uma equação teórica para o k de líquidos é dada no Probl. 15.5.

15.3 VISCOSIDADE

Viscosidade

Esta seção trata sobre o fluxo macroscópico de fluidos (líquidos e gases) sob um gradiente de pressão. Alguns fluidos escoam mais facilmente que outros. A propriedade que caracteriza a resistência do fluido ao escoamento é sua *viscosidade* η (eta). Veremos que a velocidade de escoamento através de um tubo é inversamente proporcional à viscosidade.

Para obter uma definição precisa de η, considere um fluido escoando continuamente entre duas grandes placas planas e paralelas (Fig. 15.6). Os experimentos mostram que a velocidade v_y do escoamento do fluido é um máximo na metade da distância entre as placas e diminui a zero em cada placa. As setas na figura indicam a magnitude de v_y em função da coordenada vertical x. A condição de velocidade de escoamento zero na fronteira entre um sólido e um fluido, chamada **condição de não deslizamento**, foi verificada em muitos experimentos, mas muitos pequenos deslizamento foram detectados em certas situações especiais. A condição de não escoamento provavelmente resulta das atrações entre as moléculas do fluido e as moléculas do sólido e o aprisionamento do fluido em reentrâncias e fendas na superfície do sólido rugoso. [Para revisões da condição de não deslizamento, veja E. Lauga *et al.*, arxiv.org/abs/cond-

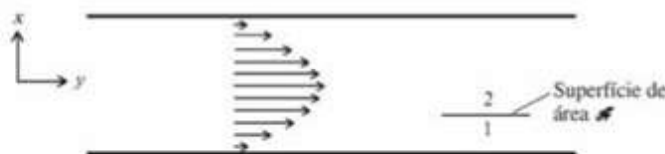



Figura 15.6

Um fluido escoando entre duas placas planas.

mat/0501557 (2005); C. Neto *et al.*, *Rep. Progr. Phys.*, **68**, 2859 (2005). O conhecimento da condição de contorno correta para o escoamento do fluido é importante para entender o escoamento em dispositivos de micro escoamento que estão atualmente em desenvolvimento.]

As camadas horizontais adjacentes de fluido na Fig. 15.6 escoam com velocidades diferentes e "deslizam" uma sobre a outra. Quando duas camadas adjacentes deslizam passando uma pela outra, cada uma exerce uma força resistiva de atrito sobre a outra, e esse atrito interno dá surgimento à viscosidade.

Vamos considerar uma superfície imaginária de área $\mathscr{A}$ localizada entre as placas e paralela a elas (Fig. 15.6). Se o fluido está em repouso ou em movimento, o fluido em um lado dessa superfície exerce uma força de magnitude $P\mathscr{A}$ na direção x sobre o fluido no outro lado, na qual P é a pressão local no fluido. Além disso, devido à variação da velocidade de escoamento quando x varia, o fluido em um lado da superfície exerce uma força de atrito na direção y sobre o fluido no outro lado. Seja F_y a força de atrito exercida pelo fluido movendo-se mais lento em um lado da superfície (lado 1 na figura) sobre o fluido movendo-se mais rápido (lado 2). Experimentos sobre o fluxo do fluido mostram que F_y é proporcional à área superficial de contato e ao gradiente dv_y/dx da velocidade de escoamento. A constante de proporcionalidade é a **viscosidade** η do fluido (algumas vezes chamada *viscosidade dinâmica*):

$$F_y = -\eta \mathscr{A} \frac{dv_y}{dx} \tag{15.13}$$

O sinal negativo mostra que a força viscosa sobre o fluido movendo-se mais rápido é no sentido oposto ao seu movimento. Através da terceira lei de Newton do movimento (ação = reação), o fluido movendo-se mais rápido exerce uma força $\eta\mathscr{A}\,(dv_y/dx)$ na direção positiva de y sobre o fluido movendo-se mais lentamente. A força viscosa tende a retardar o fluido movendo-se mais rapidamente e a acelerar o fluido movendo-se mais lentamente.

A Eq. (15.13) é a **lei de Newton da viscosidade**. Experimentos mostram que ela é bem obedecida pelos gases e pela maioria dos líquidos, desde que a velocidade de escoamento não seja muito alta. Quando a Eq. (15.13) se aplica, temos o fluxo **laminar** (ou *lamelar*). Em altas velocidades de escoamento, (15.13) não é válida e o escoamento é chamado **turbulento**. Tanto o escoamento laminar como o escoamento turbulento são tipos de escoamento macroscópico (ou viscoso). Ao contrário, para o escoamento de um gás em pressões muito baixas, o livre percurso médio é grande e as moléculas escoam independentemente uma da outra; este é o *escoamento molecular* e ele não é um tipo de escoamento macroscópico.

Quando o escoamento é turbulento, adição de quantidades extremamente pequenas de um soluto constituído por um polímero de cadeia longa ao líquido reduz substancialmente a resistência ao escoamento através de tubulações, um fenômeno chamado *efeito Toms* depois de sua descoberta. O custo de bombear óleo através do oleoduto trans-Alasca foi substancialmente reduzido pela adição de um polímero redutor de atrito hidrodinâmico ao óleo cru. Injeção do polímero não tóxico poli(óxido de etileno) foi dita normalizar o escoamento do sangue para o coração em cachorros através do estreitamento de uma artéria por um balão, e foi sugerido como um tratamento para pessoas com doença da artéria coronariana [J. J. Pacella *et al.*, *Eur. Heart J.*, **27**, 2362 (2006); S. Kaul e A. R. Jayaweera, *ibid.*, **27**, 2272].

O escoamento do sangue é principalmente laminar. O escoamento turbulento é ruidoso e pode ser detectado com um estetoscópio. Ruídos (anormais) produzidos pela turbulência escutados com um estetoscópio indicam anormalidades. O início e o final do ruído é usado para medir as pressões sistólica e diastólica do sangue com um estetoscópio e um manguito. Placas de arteriosclerose "geralmente ... se formam onde as artérias ramificam — presumivelmente porque o constante escoamento de sangue turbulento nessas áreas prejudica a parede da artéria, tornando essas áreas mais suscetíveis" à formação de placas (*Merck Manual of Medical Information: Second Home Edition*, Merck, 2003, cap. 32).

Um *fluido newtoniano* é aquele para o qual η é independente de dv_y/dx. Para um *fluido não newtoniano*, η em (15.13) varia quando dv_y/dx varia. Gases e a maioria de líquidos puros não poliméricos são newtonianos. Soluções de polímeros, polímeros líquidos e suspensões coloidais são frequentemente não newtonianas. Um aumento na velocidade de escoamento e em dv_y/dx pode mudar a forma das moléculas de polímero flexíveis, facilitando o escoamento e reduzindo η.

A partir de (15.13), as unidades de η no SI são N m^{-2} s = Pa s = kg m^{-1} s^{-1}, pois 1 N = 1 kg m s^{-2}. As unidades de η no cgs são dina cm^{-2} s = g cm^{-1} s^{-1}, e 1 dina cm^{-2} s é chamada um **poise** (P). Como dina = 10^{-5} N (Probl. 2.6), temos

$$1 \text{ P} \equiv 1 \text{ dyn cm}^{-2} \text{ s} = 0{,}1 \text{ N m}^{-2} \text{ s} = 0{,}1 \text{ Pa s} \tag{15.14}$$

$$1 \text{ cP} = 1 \text{ mPa s}$$

Alguns valores de η em centipoises para líquidos e gases a 25°C e 1 atm são

Substância	C_6H_6	H_2O	H_2SO_4	azeite de oliva	glicerol	O_2	CH_4
η/cP	0,60	0,89	19	80	954	0,021	0,011

Gases são muito menos viscosos que líquidos. A viscosidade dos líquidos geralmente diminui rapidamente com a elevação da temperatura. (Caldas de doces fluem mais rápido em temperaturas maiores.) A viscosidade dos líquidos aumenta com a elevação da pressão. A Terra tem um núcleo interno sólido envolvido por um núcleo externo líquido. O núcleo externo está em muita alta pressão (1 a 3 Mbar) e é um líquido quase sólido; sua viscosidade varia de 2×10^3 Pa s no topo do núcleo externo até 1×10^{11} Pa s na parte mais profunda [D. E. Smylie e A. Palmer, arxiv.org/abs/0709.3333 (2007)].

A Fig. 15.7*a* representa graficamente η em função de T para $H_2O(l)$ a 1 atm. Também são representados graficamente a condutividade térmica k (Seção 15.2) e o coeficiente de autodifusão D (Seção 15.4) da água. A Fig. 15.7*b* mostra o gráfico dessas grandezas para o Ar(g) a 1 atm.

As atrações intermoleculares fortes nos líquidos dificultam o escoamento e fazem com que η seja grande. Portanto, líquidos com alta viscosidade têm pontos de ebulição elevados e calores de vaporização grandes. A viscosidade dos líquidos diminui quando T aumenta, porque uma maior energia cinética translacional permite que as atrações intermoleculares sejam vencidas mais facilmente. Nos gases, as atrações intermoleculares são muito menos significativas para a η que nos líquidos.

As viscosidades dos líquidos também são influenciadas pela forma da molécula. Polímeros líquidos com longas cadeias são muito viscosos porque as cadeias se enroscam uma na outra, dificultando o escoamento. A viscosidade do enxofre líquido mostra um extraordinário *aumento* de dez mil vezes com a temperatura na faixa de 155°C a 185°C (Fig. 15.8). Abaixo de 150°C, o enxofre líquido consiste em anéis de S_8. Próximo a 155°C, os anéis começam a se romper, produzindo radicais S_8, que polimerizam em moléculas de longas cadeias contendo uma média de 10^5 unidades de S_8.

Como $F_y = ma_y = m(dv_y/dt) = d(mv_y)/dt = dp_y/dt$, a lei da viscosidade de Newton (15.13) pode ser reescrita como

$$\frac{dp_y}{dt} = -\eta \mathscr{A} \frac{dv_y}{dx} \tag{15.15}$$

na qual dp_y/dt é a velocidade de variação do componente y do momento de uma camada sobre

Figura 15.7

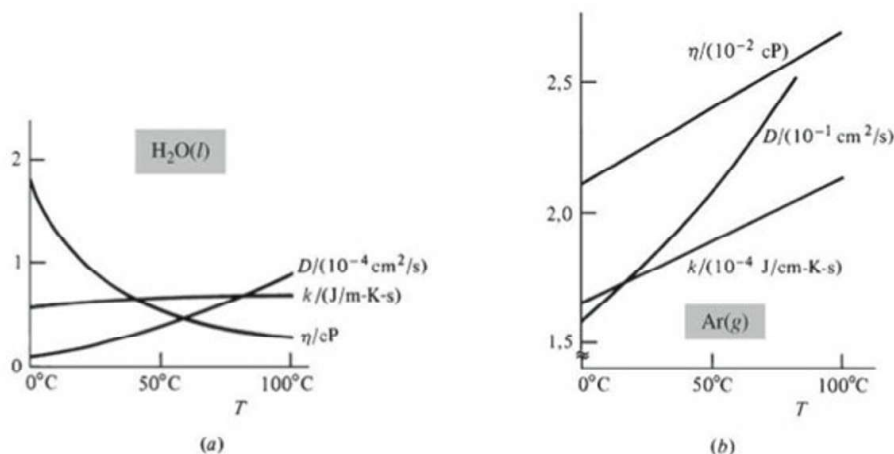
Viscosidade η, condutividade térmica k, e coeficiente de autodifusão D em função de T a 1 atm para (a) $H_2O(l)$; (b) Ar(g).

um lado de uma superfície no fluido devido à sua interação com o fluido no outro lado. A explicação molecular da viscosidade é que ela é devido ao *transporte de momento* ao longo de planos perpendiculares ao eixo x na Fig. 15.6. As moléculas em camadas adjacentes do fluido têm valores de p_y diferentes, pois camadas adjacentes estão se movendo com velocidades diferentes. Nos gases, o movimento molecular aleatório faz com que algumas moléculas da camada movendo-se mais rápido passem para a camada movendo-se mais lento, onde elas colidem com moléculas movendo-se mais lentamente e transferem momento extra para elas, tendendo, assim, a acelerar a camada mais lenta. Semelhantemente, moléculas movendo-se mais lentamente passam para a camada mais rápida tendendo a retardar essa camada. Nos líquidos, a transferência de momento entre as camadas ocorre principalmente por colisões entre moléculas em camadas adjacentes, sem que haja realmente transferência de moléculas entre as camadas.

Figura 15.8

Viscosidade do enxofre líquido em função da temperatura a 1 atm. A escala vertical é logarítmica.

Velocidade de Escoamento dos Fluidos

A lei da viscosidade de Newton (15.13) permite que a velocidade de escoamento de um fluido através de um tubo seja determinada. A Fig. 15.9 mostra um fluido escoando em um tubo cilíndrico. A pressão P_1 na esquerda do tubo é maior que a pressão P_2 na extremidade direita, e a pressão diminui continuamente ao longo do tubo. A velocidade de escoamento v_y é zero nas paredes (a condição de não deslizamento) e aumenta na direção do centro do tubo cilíndrico. Devido à simetria do tubo, v_y depende somente da distância s em relação ao centro do tubo (e não do ângulo de rotação em relação ao eixo do tubo); assim v_y é uma função somente de s; $v_y = v_y(s)$ (veja também o Probl. 15.13). O líquido escoa em camadas cilíndricas infinitesimalmente finas, uma camada com raio s escoando com velocidade $v_y(s)$.

Considerando a lei da viscosidade de Newton, determina-se (veja o Probl. 15.12*a* para a dedução) que $v_y(s)$ para o escoamento laminar de um fluido em um tubo cilíndrico de raio r é

$$v_y = \frac{1}{4\eta}(r^2 - s^2)\left(-\frac{dP}{dy}\right) \qquad \text{escoamento laminar} \qquad (15.16)$$

em que dP/dy (que é negativo) é o gradiente de pressão. A Eq. (15.16) mostra que $v_y(s)$ é uma função parabólica para o escoamento laminar em um tubo cilíndrico; veja a Fig. 15.10*a*. (Para um fluxo turbulento, há flutuações aleatórias da velocidade com o tempo e partes do fluido se movem perpendicularmente ao eixo do tubo, bem como na direção axial. O perfil de velocidade média no tempo para um fluxo turbulento parece com o da Fig. 15.10*b*.)

A aplicação de (15.16) ao líquido mostra que (veja o Probl. 15.12*b*) para o escoamento laminar (não turbulento) de um líquido em um tubo de raio r, a vazão é

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{P_1 - P_2}{y_2 - y_1} \qquad \text{escoamento laminar do líquido} \qquad (15.17)$$

no qual V é o volume de líquido que passa por uma seção reta do tubo no tempo t e $(P_2 - P_1)/(y_2 - y_1)$ é o gradiente de pressão ao longo do tubo (Fig. 15.9). A Eq. (15.17) é a **equação de Poiseuille**. [O físico francês Poiseuille (1799-1869) estava interessado no escoamento de sangue em capilares e mediu as vazões de líquidos em tubos de vidro de diâmetro pequeno. O escoamento do sangue é um processo complexo que não é completamente descrito pela equação de Poiseuille. Para a biofísica do sangue, veja G. J. Hademenos, *American Scientist*, **85**, 226 (1997).] Observe a grande dependência da vazão com o raio do tubo e com o inverso da viscosidade do fluido η. [Um fármaco vasodilatador, tal como a nitroglicerina, aumenta o raio dos vasos sanguíneos, reduzindo, assim, a resistência ao escoamento e o esforço do

Figura 15.10

Perfis de velocidade para o escoamento de um fluido em um tubo cilíndrico: (*a*) escoamento laminar; (*b*) escoamento turbulento. $s = 0$ corresponde ao centro do tubo.

Figura 15.9

Um fluido escoando em um tubo cilíndrico. A parte sombreada do fluido é usada na dedução da equação de Poiseuille (Probl. 15.12).

coração. Isso alivia a dor da angina de peito (ou angina pectoris).] Para um gás (considerado como ideal), a equação de Poiseuille é modificada para (veja o Probl. 15.12*c*)

$$\frac{dn}{dt} \approx \frac{\pi r^4}{16\eta RT} \frac{P_1^2 - P_2^2}{y_2 - y_1} \qquad \text{escoamento isotérmico laminar do gás ideal} \quad (15.18)$$

no qual dn/dt é a velocidade de escoamento em mols por unidade de tempo e P_1 e P_2 são as pressões de entrada e saída em y_1 e y_2. A Eq. (15.18) é exata somente se P_1 e P_2 não diferem muito uma da outra (veja o Probl. 15.13).

Figura 15.11

Viscosímetro de Ostwald. Mede-se o tempo para o líquido cair do nível A até o nível B. A diferença de pressão que movimenta o líquido através do tubo é ρgh, na qual h é mostrado na figura e ρ e g são a massa específica do líquido e a aceleração gravitacional, respectivamente.

Medida Experimental da Viscosidade

A medida da velocidade de escoamento através de um tubo capilar de raio conhecido permite que a η de um líquido seja determinada a partir de (15.17) ou (15.18).

Um modo conveniente para determinar a viscosidade de um líquido é empregar um **viscosímetro de Ostwald** (Fig. 15.11). Neste caso, mede-se o tempo t que leva para o nível do líquido cair da marca em A até a marca em B quando o líquido escoa através de um tubo capilar. A seguir, o viscosímetro é preenchido com um líquido de viscosidade conhecida, usando-se o mesmo volume de líquido que antes, e mede-se novamente t. A pressão responsável pelo movimento do fluido através do tubo é ρgh (sendo que ρ é a massa específica do líquido, g é a aceleração gravitacional e h é a diferença de altura entre os níveis do líquido nos dois ramos do viscosímetro), e substitui-se $P_1 - P_2$ por ρgh na equação de Poiseuille (15.17). Como h varia durante o experimento, a vazão varia. A partir de (15.17), o tempo t necessário para um dado volume escoar é diretamente proporcional a η e inversamente proporcional a ΔP. Como $\Delta P \propto \rho$, temos que $t \propto \eta/\rho$, na qual a constante de proporcionalidade depende da geometria do viscosímetro. Assim, $\rho t/\eta$ é uma constante para todas as experiências. Para dois líquidos diferentes a e b, temos então que $\rho_a t_a/\eta_a = \rho_b t_b/\eta_b$ e

$$\frac{\eta_b}{\eta_a} = \frac{\rho_b t_b}{\rho_a t_a} \qquad (15.19)$$

em que η_a, ρ_a e t_a e η_b, ρ_b e t_b são as viscosidades, as massas específicas e os tempos de escoamento para os líquidos a e b. Se η_a, ρ_a e ρ_b são conhecidos, podemos determinar η_b.

Outro modo para determinar a η de um líquido é medir a velocidade de queda de uma esfera sólida através do líquido. A camada de fluido em contato com a bola se move com ela (condição de não deslizamento), e um gradiente de velocidade se desenvolve no fluido envolvendo a esfera. Esse gradiente gera uma força viscosa F_v de resistência ao movimento da esfera. Determina-se que essa força viscosa F_v é proporcional à velocidade do corpo se movendo v (desde que v não seja muito grande)

$$F_v = fv \qquad (15.20)$$

na qual f é uma constante chamada **coeficiente de atrito**. Stokes provou que, para uma esfera sólida de raio r se movendo na velocidade v através de um fluido newtoniano de viscosidade η,

$$F_v = 6\pi\eta rv \qquad (15.21)$$

uma vez que v não seja muito grande. Essa equação se aplica ao movimento através de um gás, desde que r seja muito maior que o livre percurso médio λ e que não haja deslizamento. Para uma dedução da **lei de Stokes** (15.21), veja *Bird, Stewart, and Lightfoot*, p. 132-133. (A força F_v sobre o sólido movendo-se através de um fluido é chamada **força de arraste**, e é de óbvio interesse para peixes e pássaros. Veja S. Vogel, *Life in Moving Fluids*, 2nd ed., Princeton U. Press, 1994.)

Um corpo esférico caindo através de um fluido sofre ação para baixo da força gravitacional mg, uma força de atrito dada por (15.21), e uma força de empuxo para cima F_{empuxo}, que resulta da pressão do fluido maior abaixo do corpo que acima dele [Eq. (1.9)]. Para determinar F_{empuxo}, imagine que o objeto imerso com volume V é substituído por um volume igual de fluido. A força de empuxo não depende do objeto envolvido, de modo que a força de empuxo sobre o volume de fluido V é igual à força sobre o volume imerso originalmente. Entretanto,

o fluido está em repouso, de modo que a força de empuxo para cima sobre ele é igual à força gravitacional para baixo, que é o seu peso. Portanto, um objeto de volume V imerso em um fluido flutua devido à ação de uma força que é igual ao peso de fluido de volume V. Esse é o *princípio de Arquimedes* (supostamente descoberto enquanto ele estava tomando banho).

Seja m_{fl} a massa de fluido de volume V. A esfera caindo alcançará uma velocidade terminal em que as forças sobre ela para cima e para baixo se equilibram. Igualando as forças para baixo e para cima atuando sobre a esfera, temos que $mg = 6\pi\eta r v + m_{fl}g$ e

$$6\pi\eta r v = (m - m_{fl})g = (\rho - \rho_{fl})gV = (\rho - \rho_{fl})g(\tfrac{4}{3}\pi r^3)$$

$$v = 2(\rho - \rho_{fl})gr^2/9\eta \qquad (15.22)$$

todavia ρ e ρ_{fl} são as massas específicas da esfera e do fluido, respectivamente. Medidas da velocidade terminal de queda permitem que η seja determinado.

Teoria Cinética da Viscosidade de um Gás

A dedução de η para os gases através da teoria cinética é muito semelhante à dedução da condutividade térmica, exceto que momento [Eq. (15.15)] em vez de energia térmica é transportado. Substituindo dq por dp_y e ε por mv_y em (15.4), obtemos

$$dp_y = \tfrac{1}{4}(N/V)\langle v\rangle \mathscr{A}(mv_{y,-} - mv_{y,+})\,dt$$

na qual $mv_{y,-}$ é o componente y do momento de uma molécula no plano em $x_0 - \frac{2}{3}\lambda$ (Fig. 15.4) e $mv_{y,+}$ é a grandeza correspondente para o plano $x_0 + \frac{2}{3}\lambda$; dp_y é o fluxo de momento líquido que cruza uma superfície de área $\mathscr{A}$ no tempo dt. Temos $dv_y = (dv_y/dx)dx = -(dv_y/dx)\cdot\frac{4}{3}\lambda$ [Eq. (15.6)], em que $dv_y = v_{y,-} - v_{y,+}$. Também, $Nm/V = \rho$, em que m é a massa de uma molécula. Logo,

$$dp_y/dt = -\tfrac{1}{3}\rho\langle v\rangle\lambda\mathscr{A}(dv_y/dx) \qquad (15.23)$$

A comparação com a lei de viscosidade de Newton $dp_y/dt = -\eta\mathscr{A}(dv_y/dx)$ [Eq. (15.15)] dá

$$\eta \approx \tfrac{1}{3}\rho\langle v\rangle\lambda \qquad \text{esferas rígidas} \qquad (15.24)$$

Devido à aproximação das suposições de 2 até 4 da Seção 15.2, o coeficiente em (15.24) está errado. O resultado rigoroso para moléculas consideradas como esferas rígidas é (*Present*, seção 11-2)

$$\eta = \frac{5\pi}{32}\rho\langle v\rangle\lambda = \frac{5}{16\pi^{1/2}}\frac{(MRT)^{1/2}}{N_A d^2} \qquad \text{esferas rígidas} \qquad (15.25)$$

no qual (14.47) e (14.67) para $\langle v\rangle$ e λ, e $PM = \rho RT$, foram empregadas.

EXEMPLO 15.1 Viscosidade e diâmetro molecular

A viscosidade do HCl(g) a 0°C e 1 atm é 0,0131 cP. Calcule o diâmetro de uma molécula de HCl considerando-a uma esfera rígida.

O uso de 1 P = 0,1 N s m^{-2} [Eq. (15.14)] dá $\eta = 1{,}31 \times 10^{-5}$ N s m^{-2}. A substituição em (15.25) dá

$$d^2 = \frac{5}{16\pi^{1/2}}\frac{[(36{,}5\times10^{-3}\text{ kg mol}^{-1})(8{,}314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(273\text{ K})]^{1/2}}{(6{,}02\times10^{23}\text{ mol}^{-1})(1{,}31\times10^{-5}\text{ N s m}^{-2})}$$

$$d^2 = 2{,}03\times10^{-19}\text{ m}^2 \quad \text{e} \quad d = 4{,}5\times10^{-10}\text{ m} = 4{,}5\text{ Å}$$

Exercício

A viscosidade do vapor d'água a 100°C e 1 bar é 123 μP. Calcule o diâmetro de uma molécula de água considerado-a uma esfera rígida. (*Resposta:* 4,22 Å)

Exercício

Mostre que (15.25) e (15.12) preveem que $k = (C_{V,m} + \frac{9}{4}R)\eta/M$ para um gás de moléculas consideradas esferas rígidas.

Alguns diâmetros de moléculas consideradas esferas rígidas calculados a partir de (15.25) usando η a 0°C e 1 atm são vistos a seguir:

Molécula	He	H_2	N_2	O_2	CH_4	C_2H_4	H_2O	CO_2
d/Å	2,2	2,7	3,7	3,6	4,1	4,9	3,2	4,6

(15.26)

Como o modelo de esferas rígidas é uma representação muito aproximada das forças intermoleculares, os valores de d calculados a partir de (15.25) variam com a temperatura (Probl. 15.15).

A Eq. (15.25) prediz que a viscosidade de um gás aumenta com a elevação da temperatura e que é independente da pressão. Essas duas previsões são surpreendentes, pois (em analogia com os líquidos) poderíamos esperar que o gás escoasse mais facilmente em uma T maior e menos facilmente em uma P maior.

Quando Maxwell deduziu (15.24) em 1860, não havia praticamente dados sobre a dependência da viscosidade dos gases em relação à temperatura e à pressão, de modo que Maxwell e sua esposa Katherine mediram η como uma função de T e P para os gases. (Em um cartão-postal para um colega cientista, Maxwell escreveu: "Minha melhor $\frac{1}{2}$, que fez todo o trabalho real da teoria cinética, está atualmente empenhada em outras pesquisas. Quando terminar, eu deixarei você saber a resposta à sua pergunta [sobre dados experimentais]".) Os dados experimentais mostraram de fato que a η de um gás aumentava com a elevação da T e que era essencialmente independente da P. Isso forneceu uma forte confirmação antecipada da teoria cinética.

Assim como a condutividade térmica, η aumenta com T significativamente mais rápido que $T^{1/2}$, a previsão de (15.25), devido à grande aproximação do modelo de esfera rígida. Por exemplo, a Fig. 15.7*b* mostra um aumento aproximadamente linear com T para o Ar(g). O emprego de um modelo mais realista das forças intermoleculares que o modelo de esfera rígida dá uma concordância muito melhor com os resultados experimentais (*Poling, Prausnitz, e O'Connell*, cap. 9).

Dados para η (em micropoises) estão representados graficamente em função de P na Fig. 15.12 para alguns gases a 50°C. Assim como k, a viscosidade é aproximadamente independente de P até 50 ou 100 atm. Em pressões muito baixas, nas quais o livre percurso médio é comparável, ou maior que, as dimensões do recipiente, a lei da viscosidade de Newton (15.13) não é válida. (Veja *Kauzmann*, p. 207.)

Para os líquidos (ao contrário dos gases), não há nenhuma teoria satisfatória que permita fazer a previsão de viscosidades. Métodos de estimativa empírica fornecem previsões muito aproximadas das viscosidades dos líquidos (veja *Poling, Prausnitz, and O'Connell*, cap. 9).

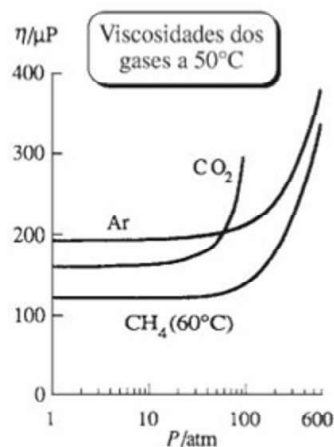



Figura 15.12

Viscosidade em função de P para alguns gases a 50°C.

Viscosidade de Soluções Poliméricas

Uma molécula de um polímero sintético com uma grande cadeia geralmente existe em solução como uma *estrutura enovelada*. Existe aproximadamente rotação livre em torno das ligações simples, de modo que podemos imaginar de forma muito aproximada o polímero como sendo constituído de um grande número de conexões com orientações aleatórias entre conexões adjacentes. Essa imagem é praticamente a mesma que o movimento aleatório de uma partícula que faz um movimento browniano, cada "passo" do movimento browniano corresponde a uma conexão da cadeia. Um polímero enovelado, portanto, parece o caminho de uma partícula realizando o movimento browniano (Fig. 3.14). O grau de compactação do enovelamento depende das magnitudes relativas das forças intermoleculares entre o polímero e as moléculas do solvente quando comparadas com as forças intramoleculares no polímero. A compactação, portanto, varia de solvente para solvente para um dado polímero.

Podemos esperar que a viscosidade de uma solução polimérica dependa do tamanho e da forma (e, assim, da massa molecular e do grau de compactação) das moléculas de polímero na solução. Se nos restringirmos a um determinado tipo de polímero sintético em um dado solvente, então o grau de compactação permanece o mesmo e a massa molecular do polímero pode ser determinada através de medidas de viscosidade. Soluções de polietileno $(CH_2CH_2)_n$ mostram diferentes propriedades de viscosidade em um dado solvente dependendo do grau de polimerização *n*.

A *viscosidade relativa* (ou *razão de viscosidade*) η_r de uma solução polimérica é definida como $\eta_r \equiv \eta/\eta_A$, e η e η_A são as viscosidades da solução e do solvente puro A. Observe que η_r é um número adimensional. Naturalmente, η_r, depende da concentração, aproximando-se de 1 no limite de diluição infinita. A adição de um polímero a um solvente aumenta a viscosidade, de modo que η_r é maior que 1. Como as soluções poliméricas frequentemente são não newtonianas, mede-se suas viscosidade em baixas velocidades de escoamento, de modo que a vazão tenha pouco efeito sobre a forma da molécula e sobre a viscosidade.

A *viscosidade intrínseca* (ou *número limite de viscosidade*) $[\eta]$ de uma solução polimérica é dada por

$$[\eta] \equiv \lim_{\rho_B \to 0} \frac{\eta_r - 1}{\rho_B} \qquad \text{onde } \eta_r \equiv \eta/\eta_A \tag{15.27}$$

em que $\rho_B \equiv m_B/V$ é a concentração em massa [Eq. (9.2)] do polímero, sendo m_B e V a massa do polímero na solução e o volume da solução. Encontra-se que $[\eta]$ depende do solvente bem como do polímero. Em 1942, Huggins mostrou que $(\eta_r - 1)/\rho_B$ é uma função linear de ρ_B em soluções diluídas; assim, uma representação gráfica de $(\eta_r - 1)/\rho_B$ em função de ρ_B permite a obtenção de $[\eta]$ por extrapolação para $\rho_B = 0$.

Dados experimentais mostram que para um dado tipo de polímero sintético em um certo solvente, a seguinte relação é bem obedecida em uma temperatura constante:

$$[\eta] = K(M_B/M^\circ)^a \tag{15.28}$$

sendo M_B a massa molar do polímero, K e a as constantes empíricas e $M^\circ \equiv 1$ g/mol. Por exemplo, para o poli-isobutileno em benzeno, a 24°C, determina-se que $a = 0{,}50$ e $K = 0{,}083$ cm^3/g. Normalmente, a fica entre 0,5 e 1,1. (Dados sobre polímeros sintéticos estão tabulados em J. Brandrup *et al.*, *Polymer Handbook*, 4. ed., Wiley, 1999.) Para aplicar (15.28), temos primeiro que determinar K e a para o polímero e o solvente usando amostras do polímero cujas massas moleculares foram determinadas por algum outro método (tal como medidas de pressão osmótica). Uma vez que K e a sejam conhecidos, a massa molar de uma dada amostra do polímero pode ser encontrada por medidas de viscosidade.

Uma determinada proteína tem uma massa molecular definida. Ao contrário, a preparação de um polímero sintético produz moléculas com uma distribuição de massas moleculares, pois o término da cadeia pode ocorrer com qualquer comprimento da cadeia.

Sejam n_i e x_i o número de mols e a fração molar da espécie do polímero i com massa molar M_i presente em uma amostra do polímero. A **massa molar numérica média** M_n da amostra é definida pelas Eqs. (12.32) e (12.33) como $M_n \equiv m/n = \Sigma_i x_i M_i$, em que o somatório se estende sobre todas as espécies do polímero e m e n são a massa total e o número total de mols do material polimérico.

Em M_n, a massa molar de cada espécie tem um peso estatístico dado por x_i, sua fração molar; x_i é proporcional ao número relativo das moléculas presentes de i. Em M_w, a **massa molar ponderal média**, a massa molar de cada espécie tem um peso estatístico dado por w_i, sua fração ponderal (ou em massa) na mistura polimérica, na qual $w_i \equiv m_i/m$ (m_i é a massa da espécie i presente na mistura). Assim,

$$M_w \equiv \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i x_i M_i^2}{\sum_i x_i M_i} \tag{15.29}$$

Para um polímero com uma distribuição de massas moleculares, a Eq. (15.28) leva a uma *massa molecular viscosimétrica média* M_v, em que $M_v = [\Sigma_i w_i M_i^a]^{1/a}$.

15.4 DIFUSÃO E SEDIMENTAÇÃO

Difusão

A Fig. 15.13 mostra duas fases fluidas 1 e 2 separadas por uma partição impermeável removível. O sistema é mantido a T e P constantes. Cada fase contém somente as substâncias j e k, mas com diferentes concentrações molares iniciais: $c_{j,1} \neq c_{j,2}$ e $c_{k,1} \neq c_{k,2}$ em que $c_{j,1}$ é a concentração de j na fase 1. Uma ou ambas as fases podem ser puras. Quando a partição é removida, as duas fases estão em contato e o movimento molecular aleatório das moléculas j e k reduzirá e por último eliminará as diferenças de concentração entre as duas soluções. Essa diminuição espontânea das diferenças de concentração é a **difusão**.

A difusão é um movimento macroscópico dos componentes de um sistema que surge das diferenças de concentração. Se $c_{j,1} < c_{j,2}$, há um fluxo líquido de j da fase 2 para a fase 1 e um fluxo líquido de k da fase 1 para a fase 2. Esse fluxo continua até que as concentrações e os potenciais químicos de j e k sejam constantes ao longo da célula. A difusão difere do fluxo macroscópico no seio da fase que surge das diferenças de pressão (Seção 15.3). No fluxo no seio na direção y (Fig. 15.9), as moléculas fluindo têm um componente adicional de velocidade v_y que é sobreposto sobre a distribuição aleatória de velocidades. Na difusão, todas as moléculas têm somente velocidades aleatórias. Entretanto, como a concentração c_j na direita de um plano perpendicular à direção de difusão é maior que a concentração na esquerda desse plano, mais moléculas de j cruzam esse plano a partir da direita que a partir da esquerda, dando um fluxo líquido de j da direita para a esquerda. A Fig. 15.14 mostra como o perfil de concentração j ao longo da célula de difusão varia com o tempo durante um experimento de difusão.

Os resultados experimentais mostram que as seguintes equações são obedecidas na difusão:

$$\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk}\mathscr{A}\,\frac{dc_j}{dx} \qquad \text{e} \qquad \frac{dn_k}{dt} = -D_{kj}\mathscr{A}\,\frac{dc_k}{dx} \tag{15.30}$$

Em (15.30), que é a **primeira lei de Fick da difusão**, dn/dt é a velocidade líquida do escoamento de j (em mols por unidade de tempo) que cruza um plano P de área $\mathscr{A}$ perpendicular ao eixo x; dc/dx é o valor da velocidade de variação no plano P da concentração molar de j

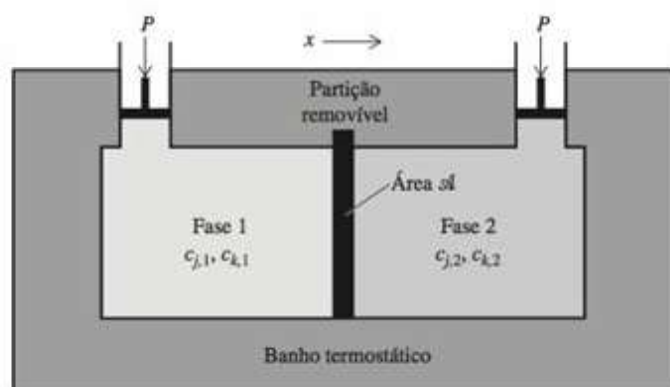



Figura 15.13

Quando a partição é removida ocorre difusão.

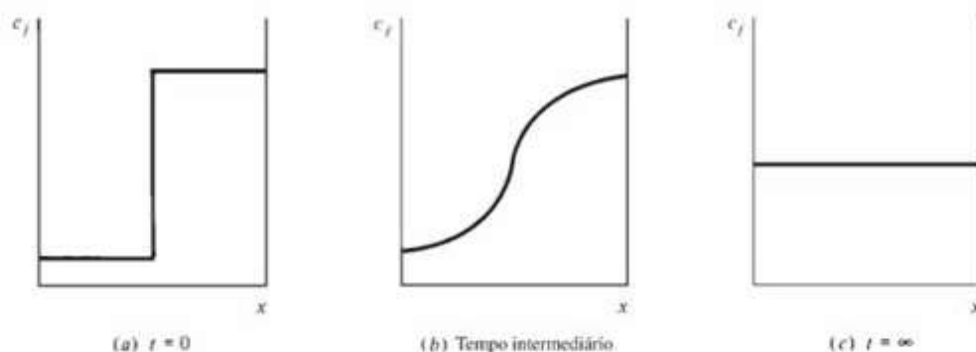



Figura 15.14

Perfis de concentração durante um experimento de difusão.

em relação à coordenada x; e D_{jk} é chamado de **coeficiente de difusão (mútua)**. A velocidade de difusão é proporcional a $\mathscr{A}$ e ao gradiente de concentração. À medida que o tempo passa, dc_j/dx, em um dado plano, muda, tornando-se eventualmente zero. Nesse momento a difusão cessa.

O coeficiente de difusão D_{jk} é uma função do estado local do sistema e, portanto, depende de T, de P e da composição local da solução. Em um experimento de difusão, medem-se as concentrações como funções da distância x em vários tempos t. Se as duas soluções diferem muito nas concentrações iniciais, então desde que os coeficientes sejam funções da concentração, D_{jk} varia significativamente com a distância x ao longo da célula de difusão e com o tempo à medida que as concentrações variam, de modo que o experimento fornece uma espécie de D_{jk} promediado de forma complicada para as concentrações envolvidas. Se as concentrações iniciais na fase 1 são próximas daquelas na fase 2, a variação de D_{jk} com a concentração pode ser desprezada e obtém-se um valor de D_{jk} correspondente à composição média de 1 e 2.

Se as soluções 1 e 2 se misturam com nenhuma variação de volume, então podemos mostrar (Probl. 15.31) que D_{jk} e D_{kj} em (15.30) são iguais: $D_{jk} = D_{kj}$. Para os gases, variações de volume são desprezíveis ao se realizar a mistura a T e P constantes. Para os líquidos, as variações de volume no processo de mistura nem sempre são desprezíveis; porém, fazendo as soluções 1 e 2 diferirem somente ligeiramente na composição, podemos satisfazer a condição de variação de volume desprezível.

Para um par de gases, determina-se que D_{jk} varia somente ligeiramente com a composição, aumenta quando T aumenta e diminui quando P aumenta. Valores para vários pares de gases a 0°C e 1 atm são vistos a seguir:

Par de gases	$H_2–O_2$	He–Ar	$O_2–N_2$	$O_2–CO_2$	$CO_2–CH_4$	$CO–C_2H_4$
$D_{jk}/(cm^2\ s^{-1})$	0,70	0,64	0,18	0,14	0,15	0,12

Figura 15.15

Coeficiente de difusão mútua em função de composição para soluções de água-etanol a 25°C e 1 atm.

Em soluções líquidas, D_{jk} varia fortemente com a composição e aumenta quando T aumenta. A Fig. 15.15 representa graficamente D_{jk} em função da fração molar de etanol para soluções de H_2O-etanol a 25°C e 1 atm. Os valores em x(etanol) = 0 e 1 são extrapolações.

Consideremos que D_{iB}^{∞} representa o valor de D_{iB} para uma solução muito diluída do soluto i no solvente B. Por exemplo, a Fig. 15.15 dá $D_{H_2O,C_2H_5OH}^{\infty} = 2{,}4 \times 10^{-5}\ cm^2\ s^{-1}$ a 25°C e 1 atm. Alguns valores de D^{∞} a 25°C e 1 atm, com o solvente sendo H_2O, são vistos a seguir:

i	N_2	LiBr	NaCl	n-C_4H_9OH	sacarose	hemoglobina
$10^5 D_{i,H_2O}^{\infty}/(cm^2\ s^{-1})$	1,6	1,4	2,2	0,56	0,52	0,07

Coeficientes de difusão mútua para sólidos dependem da concentração e aumentam (Seção 15.4) rapidamente à medida que T aumenta. Alguns coeficientes de difusão em fase sólida a 1 atm são vistos a seguir:

i–B	Bi–Pb	Sb–Ag	Al–Cu	Ni–Cu	Ni–Cu	Cu–Ni
Temperatura	20°C	20°C	20°C	630°C	1025°C	1025°C
$D_{iB}^{\infty}/(cm^2\ s^{-1})$	10^{-16}	10^{-21}	10^{-30}	10^{-13}	10^{-9}	10^{-11}

Figura 15.16

Coeficientes de difusão do traçador $D_{T,d}$ e $D_{T,o}$ e coeficiente de difusão mútua D_{do} em função da composição para soluções líquidas de octano (o) mais dodecano (d) a 60°C e 1 atm. [Dados de A. L. Van Geet e A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, **68**, 238 (1964).]

Suponha que as soluções 1 e 2 na Fig. 15.13 tenham a mesma composição ($c_{j,1} = c_{j,2}$ e $c_{k,1} = c_{k,2}$), e que adicionamos à solução 2 uma pequena quantidade da espécie j marcada radioativamente. O coeficiente de difusão da espécie j marcada na mistura homogênea anterior de j e k é chamado de **coeficiente de difusão do traçador** $D_{T,j}$ de j na mistura. Se $c_{k,1} = 0 = c_{k,2}$, então estamos medindo o coeficiente de difusão de uma pequena quantidade de j marcado radioativamente em j puro; esse é o **coeficiente de autodifusão** D_{jj}.

Para misturas líquidas de octano (o) e dodecano (d) a 60°C e 1 atm, a Fig. 15.16 representa graficamente o coeficiente de difusão mútua $D_{od} = D_{do}$ e os coeficientes de difusão do traçador $D_{T,o}$ e $D_{T,d}$ em função da fração molar de octano x_o. Observe que o coeficiente de difusão do traçador $D_{T,o}$ do octano na mistura tende para o coeficiente de autodifusão D_{oo} no limite quando $x_o \to 1$ e tende ao coeficiente de difusão mútua em diluição infinita D_{od}^{∞} quando $x_o \to 0$.

Alguns coeficientes de autodifusão a 1 atm são vistos a seguir:

Gás (0°C)	H_2	O_2	N_2	HCl	CO_2	C_2H_6	Xe
$D_{jj}/(\text{cm}^2\ \text{s}^{-1})$	1,5	0,19	0,15	0,12	0,10	0,09	0,05

Líquido (25°C)	H_2O	C_6H_6	Hg	CH_3OH	C_2H_5OH	n-C_3H_7OH
$10^5D_{jj}/(\text{cm}^2\ \text{s}^{-1})$	2,4	2,2	1,7	2,3	1,0	0,6

Coeficientes de difusão a 1 atm e 25°C são normalmente 10^{-1} cm² s^{-1} para gases e 10^{-5} cm² s^{-1} para líquidos; eles são extremamente pequenos para sólidos.

Deslocamento Líquido de Moléculas se Difundindo

Uma das primeiras objeções à teoria cinética dos gases foi de que se gases realmente consistem de moléculas se movendo aproximadamente livres em velocidades supersônicas, a mistura de gases devia ocorrer quase instantaneamente. Isso não ocorre. Se um professor de química gera Cl_2, pode demorar alguns minutos para que os alunos no fundo da sala sintam o cheiro do gás. A razão de o processo de mistura de gases ser lento em relação às velocidades das moléculas de gás é que em pressões ordinárias uma molécula de gás anda somente uma distância muito curta (cerca de 10^{-5} cm a 1 atm e 25°C; veja a Seção 14.7) antes de colidir com outra molécula; em cada colisão, a direção do movimento muda e cada molécula tem um caminho em zigue-zague (Fig. 3.14). O movimento líquido em qualquer direção é muito pequeno devido a essas mudanças contínuas de direção.

Quão longe em média uma molécula realizando um movimento difusional aleatório se desloca em uma dada direção no tempo t? Para uma molécula se difundindo, consideremos que Δx seja o deslocamento líquido na direção x que ocorre no tempo t. Uma vez que o movimento é aleatório, é igualmente provável que Δx seja positivo ou negativo, de modo que o valor médio $\langle\Delta x\rangle$ é zero (desde que nenhuma parede impeça a difusão em uma direção em particular). Portanto, trabalhamos com $\langle(\Delta x)^2\rangle$, a média do quadrado do deslocamento x. Em 1905, Einstein comprovou que

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = 2Dt \tag{15.31}$$

na qual D é o coeficiente de difusão. Uma dedução da **equação de Einstein-Smoluchowski** (15.31) é apresentada em *Kennard*, p. 286-287. Veja também Probl. 15.32.

A grandeza

$$(\Delta x)_{mq} \equiv \langle(\Delta x)^2\rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2} \tag{15.32}$$

é o deslocamento líquido médio quadrático de uma molécula difundindo-se na direção x no tempo t. Considerando t igual a 60 s e que D seja 10^{-1}, 10^{-5} e 10^{-20} cm² s^{-1}, determinamos que os típicos deslocamentos médio quadráticos em x, em 1 min, de moléculas na temperatura ambiente e 1 atm são de somente 3 cm nos gases, 0,03 cm nos líquidos e menos que 1 Å nos sólidos. Em 1 min, uma molécula de gás típica de massa molecular igual a 30 percorre uma distância total de 3×10^6 cm à temperatura e pressão ambientes [Eq. (14.48)], mas seu deslocamento líquido médio quadrático em qualquer direção é de somente 3 cm, por causa das colisões. Naturalmente, existe uma distribuição de valores de Δx e muitas moléculas andam distâncias menores ou maiores que $(\Delta x)_{mq}$. Acontece que essa distribuição é gaussiana (Fig. 15.17), de modo que uma fração significativa de moléculas andam de 2 ou 3 vezes $(\Delta x)_{mq}$, mas uma fração desprezível anda 7 ou 8 vezes $(\Delta x)_{mq}$. Veja o Probl. 15.34 para uma simulação da difusão através de uma planilha eletrônica.

Figura 15.17

A difusão de um soluto com $D = 10^{-5}$ cm²/s, o valor típico em um líquido. O soluto está localizado inicialmente no plano $x = 0$, e sua distribuição na direção x é mostrada depois de 3, 12 e 48 h.

Se $(\Delta x)_{mq}$ é somente 3 cm em 1 min em um gás nas T e P ambientes, por que um aluno no fundo da sala sente o cheiro do Cl_2 gerado na frente da sala em somente um par de minutos? A resposta é que sob condições não controladas, as correntes de convecção devido às diferenças de pressão e de densidade são muito mais efetivas no processo de mistura de gases que a difusão.

Embora a difusão em líquidos seja lenta em uma escala macroscópica, ela é muito rápida na escala de distância de células biológicas. Um coeficiente de difusão típico para uma proteína em água na temperatura do corpo é de 10^{-6} cm²/s, e um diâmetro típico de uma célula eucariótica (uma célula com um núcleo) é de 10^{-3} cm = 10^5 Å. O tempo típico necessário para

uma molécula de proteína difundir-se através dessa distância é dado pela Eq. (15.31) como $t = (10^{-3}\ \text{cm})^2/2(10^{-6}\ \text{cm}^2/\text{s}) = 0{,}5$ s. As células nervosas têm até 100 cm de comprimento, e a difusão de uma substância química claramente não seria um meio eficaz para transmitir um sinal ao longo da célula nervosa. Entretanto, a difusão de determinadas substâncias químicas (neurotransmissores) é usada para transmitir sinais de uma célula nervosa a outra para lacunas (sinapses) muito curtas (tipicamente, 500 Å) entre elas.

Movimento Browniano

A difusão resulta do movimento térmico das moléculas. Esse movimento térmico pode ser observado indiretamente pelo seu efeito sobre as partículas coloidais em suspensão em um fluido. Essas partículas sofrem um movimento browniano aleatório (Seção 3.7) como resultado das flutuações microscópicas na pressão do fluido. O movimento browniano é a dança perpétua visível das moléculas. Uma partícula coloidal pode ser considerada uma "molécula" gigante, e seu movimento browniano é realmente um processo de difusão.

Uma partícula coloidal de massa m em um fluido de viscosidade η experimenta uma força variando no tempo $\mathbf{F}(t)$ devido às colisões aleatórias com as moléculas do fluido. Vamos considerar $F_x(t)$ como o componente x dessa força aleatória. Além disso, a partícula experimenta uma força de atrito $\mathbf{F}_{\text{at}}$ em virtude da viscosidade do líquido que se opõe ao movimento da partícula. O componente x de $\mathbf{F}_{\text{at}}$ é dada pela Eq. (15.20) como $F_{\text{at},x} = -fv_x = -f(dx/dt)$, na qual f é o coeficiente de atrito. O sinal menos está presente porque quando v_x (o componente x da velocidade da partícula) é positiva, $F_{\text{at},x}$ está no sentido negativo da direção x. A segunda lei de Newton $F_x = ma_x = m(d^2x/dt^2)$, quando multiplicada por x, dá

$$xF_x(t) - fx(dx/dt) = mx(d^2x/dt^2) \tag{15.33}$$

Einstein promediou (15.33) sobre muitas partículas coloidais. Admitindo que as partículas coloidais têm uma energia cinética média igual à energia translacional média, $\frac{3}{2}kT$, das moléculas de fluido vizinho que as circundam [Eq. (14.15)], ele encontrou que o deslocamento médio quadrático da partícula na direção x aumenta com o tempo de acordo com

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = 2kTf^{-1}t \tag{15.34}$$

A dedução de (15.34) a partir de (15.33) está esboçada no Probl. 15.30.

Se as partículas coloidais são esferas, cada uma com o raio r, então a lei de Stokes (15.21) dá $|F_{\text{at},x}| = 6\pi\eta rv_x$ e o coeficiente de atrito é $f = 6\pi\eta r$. A Eq. (15.34) transforma-se em

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = \frac{kT}{3\pi\eta r}t \qquad \text{partículas esféricas} \tag{15.35}$$

A Eq. (15.35) foi deduzida por Einstein em 1905 e comprovada experimentalmente por Perrin. A medida experimental de $\langle(\Delta x)^2\rangle$ para partículas coloidais de tamanho conhecido permite que $k = R/N_A$ seja calculado e, assim, permite que o número de Avogadro seja obtido.

Teoria da Difusão em Líquidos

Considere uma solução muito diluída do soluto i no solvente B. A equação de Einstein-Smoluchowski (15.31) fornece o deslocamento médio quadrático de x para uma molécula i no tempo t como $\langle(\Delta x)^2\rangle = 2D_{i\text{B}}^{\infty}t$, em que $D_{i\text{B}}^{\infty}$ é o coeficiente de difusão para uma solução muito diluída de i em B. A Eq. (15.34) dá $\langle(\Delta x)^2\rangle = (2kT/f)t$. Portanto, $(2kT/f)t = 2D_{i\text{B}}^{\infty}t$, ou

$$D_{i\text{B}}^{\infty} = kT/f \tag{15.36}$$

sendo f é coeficiente de atrito [Eq. (15.20)] para o movimento das moléculas i no solvente B. A Eq. (15.36) é a *equação de Nernst-Einstein.*

A aplicação do conceito macroscópico de uma força de resistência viscosa ao movimento através de um fluido de uma partícula de tamanho coloidal é válida, mas sua aplicação ao movimento de moléculas individuais através de um fluido está aberta a dúvidas, a menos que as moléculas do soluto sejam muito maiores que as moléculas do solvente; por exemplo, uma solução de um polímero em água. Portanto, (15.36) não é rigorosamente verdadeira.

Se admitirmos que as moléculas i são esféricas com raio r_i e assumirmos que a lei de Stokes (15.21) pode ser aplicada ao movimento das moléculas i através do solvente B, então

$f = 6\pi\eta_B r_i$ e (15.36) se transforma em

$$D_{iB}^{\infty} \approx \frac{kT}{6\pi\eta_B r_i} \qquad \text{para } i \text{ esférica}, r_i > r_B, \text{ solução líquida.} \qquad (15.37)$$

A Eq. (15.37) é a **equação de Stokes-Einstein**. Conforme observado após (15.21), a lei de Stokes não é válida para o movimento em gases quando r é muito pequeno, de modo que (15.37) se aplica somente a líquidos.

Esperamos que (15.37) se comporte melhor quando r_i é significativamente maior que r_B. O uso da lei de Stokes admite que não há deslizamento na superfície da partícula se difundindo. A dinâmica dos fluidos mostra que, quando não há tendência para que o fluido se prenda na superfície da partícula se difundindo, a lei de Stokes é substituída por $F_{at} = 4\pi\eta_B r_i v_i$. Dados sobre coeficientes de difusão em solução indicam que para moléculas de soluto de tamanho semelhante ao das moléculas de solvente, o 6 na Eq. (15.37) deve ser substituído por um 4:

$$D_{iB}^{\infty} \approx \frac{kT}{4\pi\eta_B r_i} \qquad \text{para } i \text{ esférica}, r_i \approx r_B, \text{ solução líquida.} \qquad (15.38)$$

Para $r_i < r_B$, o 4 deve ser substituído por um número menor.

Um estudo dos coeficientes de difusão em água [J. T. Edward, *J. Chem. Educ.*, **47**, 261 (1970) mostrou que (15.37) e (15.38) se comportam surpreendentemente bem. Os raios das moléculas foram calculados a partir dos raios de van der Waals dos átomos (Seção 23.6).

Para uma equação teórica do coeficiente de autodifusão D_{jj} em um líquido puro, veja Probl. 15.26.

Teoria Cinética da Difusão em Gases

A teoria cinética do livre percurso médio da difusão em gases é semelhante àquela da condutividade térmica e da viscosidade, exceto que a matéria, em vez da energia ou do momento, é que é transportada. Considere inicialmente uma mistura da espécie j com uma espécie isotópica traçadora $j^{\#}$, que tem o mesmo diâmetro e aproximadamente a mesma massa que j. Considere ainda que existe um gradiente de concentração $dc^{\#}/dx$ de $j^{\#}$. As moléculas de $j^{\#}$ cruzam um plano em x_0 vindo da esquerda e da direita. Consideramos a concentração das moléculas $j^{\#}$ cruzando qualquer um dos lados como a concentração no plano onde (em média) elas fazem a sua última colisão. Esses planos estão a uma distância $\frac{2}{3}\lambda$ de x_0 (Seção 15.2). O número de moléculas se movendo para o plano x_0 no tempo dt a partir de um dos lados é $\frac{1}{4}(N/V)\langle v\rangle \mathscr{A}\, dt$ [Eq. (14.56)]. Como $N/V = N_A n/V = N_A c$, o número líquido de moléculas $j^{\#}$ que cruzam o plano x_0 no tempo dt é

$$dN^{\#} = \tfrac{1}{4}\langle v\rangle \mathscr{A} N_A(c_-^{\#} - c_+^{\#})\, dt \qquad (15.39)$$

sendo $c_-^{\#}$ e $c_+^{\#}$ as concentrações de $j^{\#}$ nos planos $x_0 - \frac{2}{3}\lambda$ e $x_0 + \frac{2}{3}\lambda$. Temos que $c_-^{\#} - c_+^{\#} = dc^{\#} = (dc^{\#}/dx)\, dx = -(dc^{\#}/dx)\frac{4}{3}\lambda$, e (15.39) se transforma em

$$\frac{dn^{\#}}{dt} = -\tfrac{1}{3}\lambda\langle v\rangle \mathscr{A} \frac{dc^{\#}}{dx} \qquad (15.40)$$

A comparação com a lei de Fick (15.30) dá para o coeficiente de autodifusão

$$D_{jj} \approx \tfrac{1}{3}\lambda\langle v\rangle \qquad \text{esferas rígidas} \qquad (15.41)$$

Como de costume, o coeficiente numérico está errado e um tratamento rigoroso para esferas rígidas (*Present*, seção 8-3)

$$D_{jj} = \frac{3\pi}{16}\lambda\langle v\rangle = \frac{3}{8\pi^{1/2}}\left(\frac{RT}{M}\right)^{1/2}\frac{1}{d^2(N/V)} \qquad \text{esferas rígidas} \qquad (15.42)$$

nas quais (14.67) e (14.47) para λ e $\langle v\rangle$ foram empregadas. O uso de $PV = (N_{total}/N_A)RT$ em (15.42) dá $D_{jj} \propto T^{3/2}/P$. A dependência inversa de D com a pressão é devido a maior frequência de colisões em pressões mais elevadas, e, em geral, essa proporcionalidade inversa é bem obedecida (Fig. 15.18).

O tratamento do livre percurso médio aplicado a uma mistura dos gases j e k prevê que o coeficiente de difusão mútua D_{jk} seja uma função muito dependente da fração molar de j,

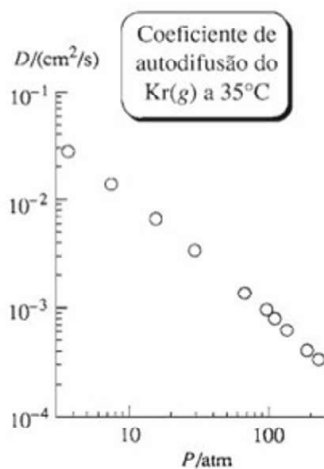



Figura 15.18

Coeficiente de autodifusão do Kr(g) em função de P, a 35°C. Ambas as escalas são logarítmicas.

enquanto os experimentos mostram que D_{jk} para gases é quase independente de x_j. (As razões para esse fracasso são discutidas em *Present*, p. 50-51.) Um tratamento rigoroso para esferas rígidas (*Present*, seção 8-3) prevê que D_{jk} seja independente das proporções relativas entre j e k presentes.

Sedimentação de Moléculas Poliméricas em Solução

Lembre da Seção 14.8 que as moléculas de um gás no campo gravitacional da Terra mostram uma distribuição de equilíbrio de acordo com a lei de distribuição de Boltzmann, a concentração de moléculas diminuindo exponencialmente com o aumento da altitude. Uma distribuição semelhante é válida para as moléculas do soluto em uma solução no campo gravitacional da Terra. Para um solução em que a distribuição de moléculas do soluto é inicialmente uniforme, haverá um arraste líquido das moléculas do soluto para baixo até que a distribuição de equilíbrio seja atingida.

Considere uma molécula polimérica de massa M_i/N_A (em que M_i é a massa molar e N_A o número de Avogadro) em um solvente com uma massa específica menor que a do polímero. A molécula do polímero tenderá a ser arrastada para baixo (sedimentar). Sobre a molécula do polímero estão atuando as seguintes forças: (*a*) uma força para baixo igual ao peso da molécula $M_i N_A^{-1} g$, em que g é a aceleração da gravidade; (*b*) uma força viscosa para cima $f v_{sed}$, no qual f é o coeficiente de atrito e v_{sed} é a velocidade de arraste para baixo; (*c*) uma força de empuxo para cima que é igual ao peso de fluido deslocado (Seção 15.3). O volume efetivo da molécula de polímero em solução depende do solvente (Seção 15.3), e podemos considerar $\bar{V}_i/N_A$ como o volume efetivo de uma molécula, na qual $\bar{V}_i$ é o volume parcial molar de i na solução. A força de empuxo é, portanto, $(\rho \bar{V}_i/N_A)g$, sendo ρ a massa específica do solvente.

A massa molecular do polímero pode não ser conhecida, de modo que $\bar{V}_i$ pode não ser conhecido. Portanto, definimos o *volume específico parcial* $\bar{v}_i$ como $\bar{v}_i \equiv (\partial V / \partial m_i)_{T,P,m_B}$, no qual V é o volume da solução, m_i é a massa do polímero em solução e B é o solvente. Como $m_i = M_i n_i$, temos que $\partial V/\partial m_i = (\partial V/\partial n_i)(\partial n_i/\partial m_i) = (\partial V/\partial n_i)/M_i$, ou $\bar{v}_i = \bar{V}_i/M_i$. A força de empuxo é, então, $\rho \bar{v}_i M_i N_A^{-1} g$.

A molécula alcançará a velocidade de sedimentação terminal v_{sed} na qual as forças ascendentes e descendentes se equilibram:

$$M_i N_A^{-1} g = f v_{sed} + \rho \bar{v}_i M_i N_A^{-1} g \tag{15.43}$$

Embora a sedimentação de partículas coloidais relativamente grandes no campo gravitacional da Terra seja facilmente observada (Seção 7.9), o campo gravitacional é realmente muito fraco para produzir uma sedimentação observável de moléculas de polímero em solução. Em vez disso, usa-se uma ultracentrífuga, um instrumento que gira a solução de polímero em uma velocidade muito alta.

Uma partícula que gira em uma velocidade constante v em um círculo de raio r está submetida a uma aceleração v^2/r dirigida para o centro do círculo, uma *aceleração centrípeta* (*Halliday and Resnick,* eq. 11-10). A velocidade é dada por $v = r\omega$, na qual a *velocidade angular* ω (ômega) é definida como $d\theta/dt$, sendo θ o ângulo rotacional em radianos. A aceleração centrípeta é, portanto, $r\omega^2$, em que ω é 2π vezes o número de revoluções por unidade de tempo. A força centrípeta é, de acordo com a segunda lei de Newton, $mr\omega^2$, na qual m é a massa da partícula.

Assim como uma criança em um carrossel girando tende a se mover para fora do carrossel, as moléculas de proteína tendem a sedimentar no tubo que gira em uma ultracentrífuga. Se considerarmos um sistema de coordenadas que gira junto com a solução, então, nesse sistema de coordenadas, a aceleração centrípeta $r\omega^2$ desaparece, e em seu lugar temos que introduzir uma força centrífuga fictícia $mr\omega^2$, que atua para fora sobre a partícula (*Halliday and Resnick,* seção 6-4 e tópico suplementar I). No sistema de coordenadas que gira, a segunda lei de Newton não é obedecida a menos que essa força fictícia seja introduzida. $F = ma$ é válida somente em um sistema de coordenadas não acelerado.

A comparação da força centrífuga fictícia $mr\omega^2$ em uma centrífuga com a força gravitacional mg em um campo gravitacional mostra que $r\omega^2$ corresponde a g. Portanto, substituindo g na Eq. (15.43) por $r\omega^2$, obtemos

$$M_i N_A^{-1} r\omega^2 = f v_{sed} + \rho \bar{v}_i M_i N_A^{-1} r\omega^2 \tag{15.44}$$

A força de empuxo surge, como em um campo, a partir de um gradiente de pressão no fluido. O coeficiente de atrito f pode ser determinado a partir dos dados de difusão. A equação de Nernst-Einstein (15.36) dá para uma solução muito diluída: $f = kT/D_{iB}^{\infty}$, na qual D_{iB}^{∞} é o coeficiente de difusão em diluição infinita do polímero no solvente. Considerando $f = kT/D_{iB}^{\infty}$ e $R = N_A k$, obtemos a partir de (15.44) que

$$M_i = \frac{RTv_{sed}^{\infty}}{D_{iB}^{\infty} r\omega^2(1 - \rho\bar{v}_i)} \tag{15.45}$$

A medida de v_{sed}, extrapolada para diluição infinita, e de D_{iB}^{∞} permite que a massa molar do polímero seja encontrada. Técnicas ópticas especiais são usadas para medir v_{sed} no sistema girando. A grandeza $v_{sed}/r\omega^2$ é o **coeficiente de sedimentação** s do polímero no solvente. A unidade no SI para s é segundo (s), mas os coeficientes de sedimentação são frequentemente expressos usando-se o *svedberg* (símbolo Sv ou S), definido como 10^{-13} s.

15.5 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condução elétrica é um fenômeno de transporte em que a carga elétrica (levada pelos elétrons ou íons) se move através do sistema. A **corrente elétrica** I é definida como a velocidade de escoamento da carga através de um material condutor:

$$I \equiv dQ/dt \tag{15.46*}$$

sendo dQ a carga que passa através de uma seção transversal do condutor no tempo dt. A **densidade de corrente elétrica** j é a corrente elétrica por unidade de área da seção transversal:

$$j \equiv I/\mathscr{A} \tag{15.47*}$$

em que $\mathscr{A}$ é a área da seção transversal do condutor. A unidade do SI para corrente é o **ampère** (A), e é igual a um coulomb por segundo:

$$1\ \text{A} = 1\ \text{C/s} \tag{15.48*}$$

Embora a carga Q seja mais fundamental que a corrente I, é mais fácil de medir a corrente do que a carga. O Sistema Internacional, portanto, considera o ampère como uma das suas unidades fundamentais. O ampère é definido como a corrente que quando flui através de dois longos fios retos paralelos, afastados um do outro de exatamente um metro, produz uma força por unidade de comprimento entre os fios de exatamente 2×10^{-7} N/m. (Uma corrente produz um campo magnético que exerce uma força sobre as cargas se movendo no outro fio.) A força entre os dois fios em que circula corrente pode ser medida com exatidão usando-se uma balança de corrente.

O coulomb é definido como a carga transportada em um segundo por uma corrente de um ampère: 1 C ≡ 1 A s. A Eq. (15.48) segue, portanto, dessa definição.

Para evitar confusão, devemos usar somente unidades do SI para as grandezas elétricas neste capítulo, e todas as equações da eletricidade serão escritas de forma a validar as unidades do SI.

A carga flui porque ela experimenta uma força elétrica, de modo que tem que existir um campo elétrico **E** em um condutor em que circula corrente. A **condutividade** (formalmente chamada de *condutância específica*) κ (capa) de uma substância é definida por

$$\kappa \equiv j/E \qquad \text{ou} \qquad j = \kappa E \tag{15.49*}$$

sendo E a magnitude do campo elétrico. Quanto mais alta a condutividade κ, maior a densidade de corrente j que flui para um determinado campo elétrico aplicado. O inverso da condutividade é a **resistividade** ρ:

$$\rho = 1/\kappa \tag{15.50*}$$

Consideremos a direção x como sendo a direção do campo elétrico no condutor. A Eq. (13.11) dá $E_x = -d\phi/dx$, na qual ϕ é o potencial elétrico em um ponto no condutor. Logo,

(15.49) pode ser escrita como $I/\mathscr{A} = -\kappa(d\phi/dx)$. O emprego de (15.46) dá

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa\mathscr{A}\frac{d\phi}{dx} \tag{15.51}$$

A corrente flui em um condutor somente quando existe um gradiente de potencial elétrico no condutor. Tal gradiente pode ser produzido unindo-se as extremidades do condutor com os terminais de uma bateria.

Observe a semelhança de (15.51) com as equações de transporte (15.1), (15.15) e (15.30) (leis de Fourier, Newton e Fick) para a condução térmica, o fluxo viscoso e a difusão. Cada uma dessas equações tem a forma

$$\frac{1}{\mathscr{A}}\frac{dW}{dt} = -L\frac{dB}{dx} \tag{15.52}$$

nas quais $\mathscr{A}$ é a área da seção transversal, W é a grandeza física que está sendo transportada (q na condução térmica, p_y no fluxo viscoso, n_j na difusão, Q na condução elétrica), L é uma constante (k, n, D_{jk} ou κ), e dB/dx é o gradiente de uma grandeza física (T, v_y, c_j ou ϕ) ao longo da direção x em que W flui. A grandeza $(1/\mathscr{A})(dW/dt)$ é chamada o **fluxo** de W e é a velocidade de transporte de W através da unidade de área perpendicular à direção do fluxo. Em todas as quatro equações, *o fluxo é proporcional a um gradiente*.

Considere um condutor, em que está circulando uma corrente, que tem uma composição homogênea e uma seção transversal de área $\mathscr{A}$. Então, a densidade de corrente j será constante em todos os pontos no condutor. A partir de $j = \kappa E$ [Eq. (15.49)], o campo elétrico E é constante em todos os pontos e a integração da equação $E = -d\phi/dx$ dá $\phi_2 - \phi_1 = -E(x_2 - x_1)$. Logo, $E = -d\phi/dx = -\Delta\phi/\Delta x$. A Eq. (15.49) se transforma em $I/\mathscr{A} = \kappa(-\Delta\phi)/\Delta x$. Vamos considerar $\Delta x = l$, onde l é o comprimento do condutor. Então, $|\Delta\phi|$ é o módulo (a magnitude) da **diferença de potencial elétrico** entre as extremidades do condutor, e temos que $|\Delta\phi| = Il/\kappa\mathscr{A}$ ou

$$|\Delta\phi| = (\rho l/\mathscr{A})I \tag{15.53}$$

A grandeza $|\Delta\phi|$ é frequentemente chamada de "voltagem". A **resistência** R do condutor é definida por

$$R \equiv |\Delta\phi|/I \qquad \text{ou} \qquad |\Delta\phi| = IR \tag{15.54*}$$

As Eqs. (15.53) e (15.54) dão

$$R = \rho l/\mathscr{A} \tag{15.55}$$

A partir de (15.54), R tem as unidades de volts por ampère. A unidade do SI para resistência é o ohm (símbolo Ω, letra ômega maiúscula):

$$1\ \Omega \equiv 1\ \text{V/A} = 1\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-1}\ \text{C}^{-2} \tag{15.56}$$

na qual (13.8) e (15.48) foram usadas. A partir de (15.55), a resistividade ρ tem unidades de ohms vezes um comprimento e é geralmente dada em Ω cm ou Ω m. Na condutividade, $\kappa = 1/\rho$ tem as unidades $\Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ ou $\Omega^{-1}\ \text{m}^{-1}$. A unidade Ω^{-1} é algumas vezes escrita como mho, que é o ohm falado ao contrário; no entanto, o nome correto no SI para o inverso de ohm é o *siemens* (S): $1\ \text{S} \equiv 1\ \Omega^{-1}$.

A condutividade κ e seu inverso, ρ, dependem da composição do condutor, mas não das suas dimensões. De (15.55), a resistência R depende das dimensões do condutor, assim como do material que o constitui.

Para muitas substâncias, κ em (15.49) é independente da magnitude do campo elétrico aplicado E e, logo, é independente da magnitude da densidade de corrente. Tais substâncias são ditas obedecerem a lei de Ohm. A **lei de Ohm** afirma que κ permanece constante quando E varia. Para uma substância que obedece à lei de Ohm, um gráfico de j em função de E mostra uma linha reta com inclinação (coeficiente angular) κ. Metais obedecem à lei de Ohm. Soluções eletrolíticas obedecem à lei de Ohm, desde que E não seja extremamente elevado e que as condições de estado permanente sejam mantidas (veja a Seção 15.6). Muitos livros enunciam que a lei de Ohm é a Eq. (15.54). Isso é inexato. A Eq. (15.54) é simplesmente a

definição de R, e essa definição se aplica a todas as substâncias. A lei de Ohm afirma que R é independente de $|\Delta\phi|$ (e de I) e não se aplica a todas as substâncias.

Valores de resistividade e de condutividade para algumas substâncias a 20°C e 1 atm são vistos a seguir:

Substância	Cu	KCl(*aq*, 1 mol/dm³)	CuO	vidro
$\rho/(\Omega\ \text{cm})$	2×10^{-6}	9	10^5	10^{14}
$\kappa/(\Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1})$	6×10^5	0,1	10^{-5}	10^{-14}

Metais têm valores muito baixos de ρ e valores muito altos de κ. Por sua vez, soluções aquosas concentradas de eletrólitos fortes têm baixos valores de ρ. Um **isolante elétrico** (por exemplo, vidro) é uma substância com um valor muito baixo de κ. Um **semicondutor** (por exemplo, CuO) é uma substância com valores de κ intermediários entre a κ dos metais e dos isolantes. Semicondutores e isolantes geralmente não obedecem à lei de Ohm; suas condutividades aumentam com o aumento da diferença de potencial $|\Delta\phi|$ aplicado.

15.6 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Eletrólise

Figura 15.19

Uma célula eletrolítica.

A Fig. 15.19 mostra dois eletrodos metálicos, um em cada extremidade de uma célula preenchida com uma solução de eletrólito. Uma diferença de potencial é aplicada aos eletrodos conectando-os a uma bateria. Elétrons transportam a corrente através dos fios metálicos e dos eletrodos metálicos. Íons transportam a corrente através da solução. Em cada uma das interfaces eletrodo-solução ocorre uma reação eletroquímica que transfere elétrons para os eletrodos ou a partir dos eletrodos, possibilitando que a carga circule através de todo o circuito. Por exemplo, se ambos os eletrodos são de Cu e a solução eletrolítica é $CuSO_4$, as reações nos eletrodos (as reações eletródicas) são $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu$ e $Cu \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$.

Para 1 mol de Cu ser depositado a partir da solução, 2 mols de elétrons têm que circular através do circuito. (Um mol de elétrons é o número de Avogadro de elétrons.) Se a corrente I é mantida constante, a carga que circula é $Q = It$ [Eq. (15.46)]. O experimento mostra que para depositar 1 mol de Cu é necessário que circulem 192970 C, de modo que o valor absoluto da carga total em 1 mol de elétrons é 96485 C. O valor absoluto da carga por mol de elétrons é a **constante de Faraday** $F = 96485$ C/mol. Temos que [Eq. (13.13)] $F = N_A e$, na qual e é a carga do próton e N_A é o número de Avogadro. Para depositar 1 mol do metal M a partir de uma solução contendo o íon M^{z_+} é necessário que circulem z_+ mols de elétrons. O número de mols de M depositados por um fluxo de carga Q é, portanto, Q/z_+F, e a massa m do metal M depositada é

$$m = QM/z_+F \tag{15.57}$$

sendo M a massa molar do metal M.

A carga total que circula através de um circuito durante o tempo t' é dada pela integração de (15.46) como $Q = \int_0^{t'} I dt$, que é igual a It' se I é constante. Não é fácil manter I constante, e uma boa maneira de medir experimentalmente Q é colocar uma célula eletrolítica em série no circuito, pesar o metal depositado e, então, calcular Q a partir de (15.57). Tal dispositivo é chamado de *coulômetro*. O metal mais frequentemente usado é a prata.

Medida da Condutividade

A resistência R de uma solução eletrolítica não pode ser medida de maneira confiável usando-se corrente contínua, pois as variações de concentração do eletrólito e a formação de produtos de eletrólise nos eletrodos mudam a resistência da solução. Para eliminar esses efeitos emprega-se uma corrente alternada e eletrodos de platina recobertos com negro de platina coloidal. A Pt coloidal adsorve quaisquer gases produzidos durante cada meio ciclo da corrente alternada.

A célula de condutividade (envolvida por um banho de T constante) é colocada em um dos braços de uma ponte de Wheatstone (Fig. 15.20). A resistência R_3, é ajustada até que nenhuma corrente circule pelo detector entre os pontos C e D. Nesse momento, esses pontos têm o mesmo potencial elétrico. Da "lei de Ohm" (15.54), temos $|\Delta\phi|_{AD} = I_1R_1$, $|\Delta\phi|_{AC} =$

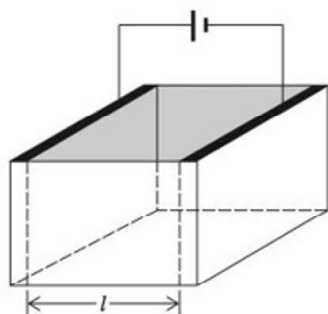
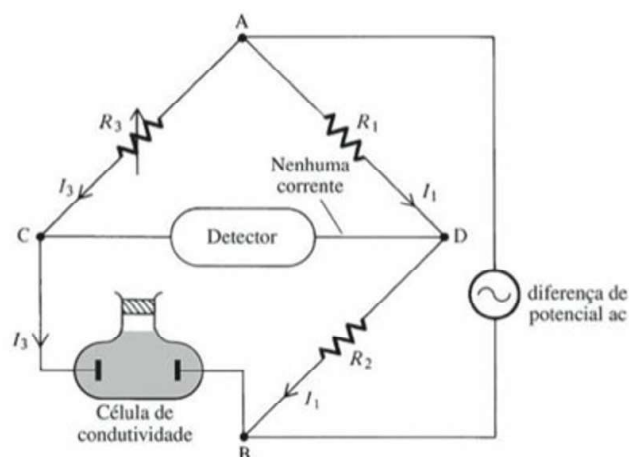



Figura 15.20

Medida da condutividade de uma solução eletrolítica usando uma ponte de Wheatstone.

I_3R_3, $|\Delta\phi|_{DB} = I_1R_2$ e $|\Delta\phi|_{CB} = I_3R$. Como $\phi_D = \phi_C$, temos $|\Delta\phi|_{AC} = |\Delta\phi|_{AD}$ e $|\Delta\phi|_{CB} = |\Delta\phi|_{DB}$. Portanto, $I_3R_3 = I_1R_1$, e $I_3R = I_1R_2$. Dividindo a segunda equação pela primeira, obtemos $R/R_3 = R_2/R_1$, a partir da qual R pode ser determinada. [Essa discussão está supersimplificada, pois ignora a capacitância da célula de condutividade; veja J. Braunstein e G. D. Robbins, *J. Chem. Educ.*, **48**, 52 (1971).] Encontra-se que R é independente da magnitude da diferença de potencial *ac* aplicada, de modo que a lei de Ohm é obedecida.

Uma vez que R é conhecida, a condutividade pode ser calculada a partir de (15.55) e de (15.50) como $\kappa = 1/\rho = l/\mathscr{A}R$, em que $\mathscr{A}$ é a a área dos eletrodos e l a distância de separação entre eles. A *constante da célula* $K_{célula}$ é definida como $l/\mathscr{A}$ e $\kappa = K_{célula}/R$. Em vez de medir l e $\mathscr{A}$, tem mais exatidão determinar $K_{célula}$ para o dispositivo através da medida de R para uma solução de KCl de condutividade conhecida. Valores exatos de κ para KCl em várias concentrações foram determinados experimentalmente através de células que tinham dimensões conhecidas com exatidão. Nas medidas de condutividade usam-se solventes extremamente puros, pois traços de impurezas podem afetar significativamente a κ. A condutividade do solvente puro é subtraída da solução de modo a obter-se a κ do eletrólito.

Condutividade Molar

Como o número de transportadores de carga por unidade de volume geralmente aumenta como o aumento da concentração do eletrólito, a condutividade da solução κ aumenta quando a concentração do eletrólito aumenta. Para obter uma medida da capacidade de transportar corrente de uma dada quantidade de eletrólito, definimos a **condutividade molar** Λ_m (lambda maiúsculo índice m) de um eletrólito em solução como

$$\Lambda_m \equiv \kappa/c \qquad \textbf{(15.58)*}$$

na qual c é a concentração molar estequiométrica do eletrólito.

EXEMPLO 15.2 Condutividade molar

A condutividade κ de uma solução aquosa de KCl de concentração 1,00 mol/dm³, a 25°C e 1 atm, é 0,112 Ω^{-1} cm^{-1}. Determine a condutividade molar do KCl nesta solução.

A substituição dos dados em (15.58) dá

$$\Lambda_{m,\text{KCl}} = \frac{\kappa}{c} = \frac{0{,}112\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}}{1{,}00\ \text{mol dm}^{-3}}\ \frac{10^3\ \text{cm}^3}{1\ \text{dm}^3} = 112\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^2\ \text{mol}^{-1}$$

que também é igual a 0,0112 Ω^{-1} m² cm^{-1}.

Exercício

Calcule Λ_m a partir do valor de κ para o $CuSO_4(aq)$ 0,10 mol/L, a 25°C e 1 atm. Verifique sua resposta usando a Fig. 15.21*b*. (*Resposta:* 90 Ω^{-1} cm² mol^{-1}.)

Para um eletrólito forte com nenhuma formação de pares iônicos, a concentração de íons é diretamente proporcional à concentração estequiométrica do eletrólito, de modo que poder-se-ia pensar que a divisão de κ por c daria uma grandeza que é independente da concentração. Entretanto, os valores Λ_m para o NaCl(*aq*) o KBr(*aq*) etc. variam com a concentração. Esse resultado é devido ao fato de que as interações entre os íons afetam a condutividade κ, e que essas interações variam quando c varia.

Λ_m depende do solvente, assim como do eletrólito. Vamos considerar principalmente soluções aquosas.

Vemos a seguir valores de κ e Λ_m para o KCl em solução aquosa em várias concentrações, 25°C e 1 atm:

$c/(\text{mol dm}^{-3})$	0	0,001	0,01	0,1	1
$\kappa/(\Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1})$	0	0,000147	0,00141	0,0129	0,112
$\Lambda_m/(\Omega^{-1}\ \text{cm}^2\ \text{mol}^{-1})$	(150)	147	141	129	112

O valor de Λ_m em concentração zero é obtido por extrapolação. Consideramos Λ_m^∞ como representando o valor de Λ_m em diluição infinita: $\Lambda_m^\infty = \lim_{c\to 0} \Lambda_m$.

A Fig. 15.21 representa graficamente κ em função de c e Λ_m em função de $c^{1/2}$ para alguns eletrólitos em solução aquosa. O aumento rápido de Λ_m para o CH_3COOH quando $c \to 0$ é devido ao aumento no grau de dissociação desse ácido fraco quando c diminui. A diminuição lenta de Λ_m do HCl e do KCl quando c aumenta é devido às atrações entre íons com cargas opostas, o que reduz a condutividade. Λ_m para o $CuSO_4$ diminui mais rapidamente que para o HCl ou o KCl por causa, em parte, do aumento do grau de formação de pares iônicos (Seção 10.8) quando c desse eletrólito 2:2 aumenta. Os valores maiores da κ e da Λ_m do HCl comparado com o KCl resultam de um mecanismo especial de transporte dos íons H_3O^+, discutido mais adiante nesta seção. Em concentrações muito elevadas, a condutividade κ da solução da maioria dos eletrólitos fortes realmente diminui com o aumento da concentração (Fig. 15.22).

Para o eletrólito $M_{\nu+}X_{\nu-}$ produzindo os íons M^{z_+} e X^{z_-} em solução, a *condutividade equivalente* Λ_{eq} é definida como

$$\Lambda_{eq} \equiv \kappa/\nu_+ z_+ c \equiv \Lambda_m/\nu_+ z_+ \qquad (15.59)$$

(Uma solução contendo 1 mol do eletrólito completamente dissociado contém $\nu_+ z_+$ mols de carga positiva.) Por exemplo, para o $Cu_3(PO_4)_2(aq)$ temos que $\nu_+ = 3$, $z_+ = 2$ e $\Lambda_{eq} = \Lambda_m/6$. A maioria das tabelas na literatura apresenta Λ_{eq}. A IUPAC recomendou o abandono do uso da condutividade equivalente. O conceito de equivalentes não tem nenhum propósito, exceto confundir o estudante de química.

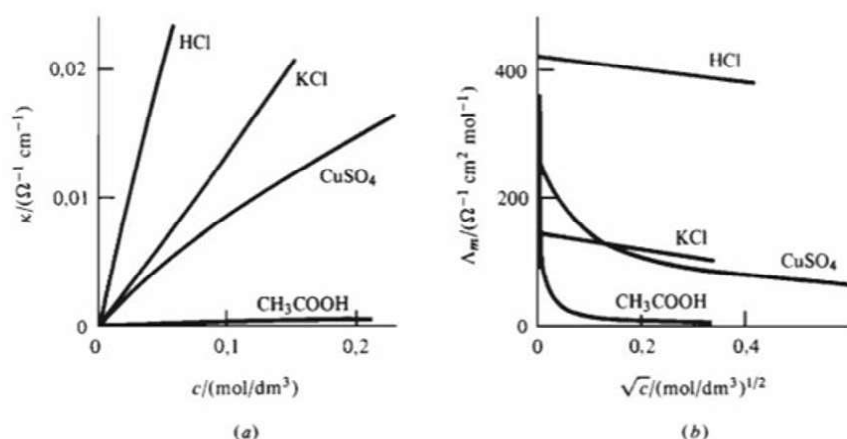



Figura 15.21

(*a*) Condutividade κ em função da concentração c para algumas soluções eletrolíticas aquosas, a 25°C e 1 atm. (*b*) Condutividade molar Λ_m em função de $c^{1/2}$ para essas soluções.

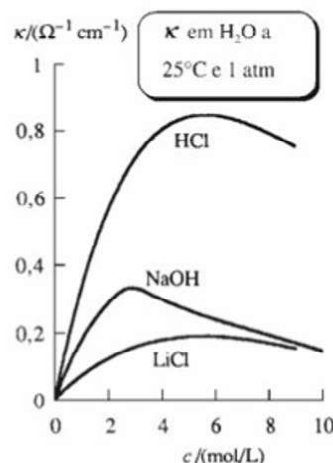



Figura 15.22

Condutividade em função da concentração para alguns eletrólitos fortes em água a 25°C e 1 atm.

Os subscritos m e eq podem ser omitidos se a espécie a qual Λ se refere é especificada. Assim, para o $CuSO_4(aq)$, os experimentos fornecem $\Lambda_m^\infty = 266.8\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$, a 25°C e 1 atm. Como $\nu_+z_+ = 2$, temos que $\Lambda_m^\infty = 133.4\ \Omega^{-1}\ cm^2\ eq^{-1}$. Portanto, escrevemos $\Lambda^\infty(CuSO_4) = 266{,}8\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$ e $\Lambda^\infty(\frac{1}{2}CuSO_4) = 133{,}4\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$.

Contribuições dos Íons Individuais para a Corrente

A corrente em uma solução eletrolítica é a soma das correntes transportadas individualmente pelos íons. Considere uma solução com somente duas espécies de íons, íons positivos com carga z_+e e íons negativos com carga z_-e, na qual e é a carga do próton. Quando uma diferença de potencial é aplicada ao eletrodo, os cátions sentem o campo elétrico E, e são acelerados. A força de atrito viscosa exercida pelo solvente sobre os íons é proporcional à velocidade dos íons e se opõe aos seus movimentos. Essa força vai aumentando à medida que os íons são acelerados. Quando a força viscosa equilibra a força devido ao campo elétrico, os cátions não são mais acelerados e se deslocam com uma velocidade terminal constante v_+, chamada de **velocidade de arraste**. Veremos mais tarde que a velocidade terminal é alcançada em aproximadamente 10^{-13} s, o que é praticamente instantâneo.

Consideremos que existam N_+ cátions na solução. No tempo dt, os cátions percorrem uma distância v_+dt, e todos os cátions afastados de no máximo essa distância em relação ao eletrodo negativo alcançarão esse eletrodo no tempo dt. O número de cátions dentro dessa distância é $(v_+dt/l)N_+$, sendo l a distância entre os eletrodos (Fig. 15.19). Cada um dos cátions tem carga z_+e, de modo que a carga positiva dQ_+ que cruza um plano paralelo aos eletrodos no tempo dt é $dQ_+ = (z_+ev_+N_+/l)dt$. A densidade de corrente j_+ devido aos cátions é $j_+ \equiv I_+/\mathscr{A} = \mathscr{A}^{-1}\ dQ_+/dt$; logo,

$$j_+ = z_+ev_+N_+/V$$

na qual $V = \mathscr{A}l$ é o volume da solução. Da mesma maneira, os ânions contribuem com uma densidade de corrente $j_- = |z_-|ev_-N_-/V$, em que adotamos a convenção de que v_+ e v_- são considerados positivos. Temos $eN_+/V = eN_An_+/V = Fc_+$, em que n_+ é o número de mols dos cátions M^{z_+} na solução, F é a constante de Faraday e $c_+ = n_+/V$ é a concentração molar de M^{z_+}. Logo, $j_+ = z_+Fv_+c_+$. Semelhantemente, $j_- = |z_-|Fv_-c_-$. A densidade de corrente j observada é

$$j = j_+ + j_- = z_+Fv_+c_+ + |z_-|Fv_-c_- \tag{15.60}$$

Se existem várias espécies de íons presentes na solução, a densidade de corrente j_B devido ao íon B e à densidade de corrente total j são dadas por

$$j_B = |z_B|Fv_Bc_B \qquad \text{e} \qquad j = \sum_B j_B = \sum_B |z_B|Fv_Bc_B \tag{15.61}$$

A densidade de corrente de B, j_B, é proporcional à carga molar z_BF, à velocidade de arraste v_B, e à concentração c_B.

A velocidade de arraste v_B de um íon depende do campo elétrico, do íon, do solvente, de T e de P e das concentrações de todos os íons na solução.

Mobilidade Elétrica dos Íons

Como $j = \kappa E$, a condutividade da solução eletrolítica é [Eq. (15.61)] $\kappa = \Sigma_B |z_B|F(v_B/E)c_B$. Para uma dada solução com valores fixos das concentrações c_B, experimentos mostram que a lei de Ohm é obedecida, significando que κ é independente de E. Isto implica que, para concentrações fixas na solução, cada uma das razões v_B/E é igual a uma constante que é característica do íon B, mas independente do campo elétrico E. Denominamos essa constante de **mobilidade elétrica** u_B do íon B:

$$u_B \equiv v_B/E \qquad \text{ou} \qquad v_B = u_BE \tag{15.62*}$$

A velocidade de arraste v_B de um íon é proporcional ao campo aplicado E, e a constante de proporcionalidade é a mobilidade do íon u_B.

A expressão precedente para κ transforma-se em

$$\kappa = \sum_B |z_B|Fu_Bc_B = \sum_B \kappa_B \tag{15.63}$$

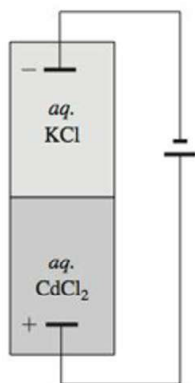



Figura 15.23

Dispositivo de fronteira móvel para determinação da mobilidade iônica.

na qual κ_B é a contribuição do íon B para a condutividade. Para uma solução com somente duas espécies de íons,

$$\kappa = z_+Fu_+c_+ + |z_-|Fu_-c_- \tag{15.64}$$

Cada pequena porção da solução condutora tem que permanecer eletricamente neutra, pois mesmo um pequeno afastamento da neutralidade elétrica geraria um enorme campo elétrico (Seção 13.3). A eletroneutralidade requer que $z_+ec_+ + z_-ec_- = 0$, ou $z_+c_+ = |z_-c_-|$. Logo, (15.64) e (15.60) tornam-se para uma solução com duas espécies de íons

$$\kappa = z_+Fc_+(u_+ + u_-) \quad \text{e} \quad j = z_+Fc_+(v_+ + v_-) \tag{15.65}$$

As mobilidades iônicas podem ser medidas pelo *método da fronteira móvel*. A Fig. 15.23 mostra uma solução de KCl colocada sobre uma solução de $CdCl_2$ em um tubo de eletrólise com área de seção reta igual a $\mathscr{A}$. As soluções usadas têm que ter um íon em comum. Quando a corrente flui, os íons K^+ migram para cima na direção do eletrodo negativo; os íons Cd^{2+} também fazem isso. Para o experimento funcionar, os cátions da solução inferior têm que ter uma mobilidade mais baixa que os cátions da solução superior: $u(Cd^{2+}) < u(K^+)$.

A velocidade $v(K^+)$ de migração dos íons K^+ é determinada medindo-se a distância x que a fronteira se move no tempo t. A fronteira entre as soluções é visível por causa da diferença de índice de refração das duas soluções. Temos que $v(K^+) = x/t$. A mobilidade elétrica $u(K^+)$ é dada por (15.62) como $u(K^+) = v(K^+)/E$. A partir de $\kappa \equiv j/E \equiv I/\mathscr{A}E$ [Eqs. (15.47) e (15.49)], temos

$$E = I/\kappa\mathscr{A} \tag{15.66}$$

Portanto,

$$u(K^+) = x\kappa\mathscr{A}/It \tag{15.67}$$

nas quais κ é condutividade da solução de KCl (admitida como sendo conhecida). O produto It é igual à carga Q que flui e é medida por um coulômetro. Para ver por que motivos a fronteira permanece nítida e por que o experimento mede $u(K^+)$, mas não $u(Cl^-)$, veja M. Spiro em *Rossitel, Hamilton e Baetzold*, vol. II, seção 5.3.

Para medir $u(Cl^-)$, podemos usar soluções de KCl e KNO_3.

Algumas mobilidades observadas em função da concentração do eletrólito para os íons Na^+ e Cl^- em NaCl(*aq*), a 25°C e 1 atm, são representadas graficamente na Fig. 15.24. A diminuição de u quando c aumenta é devido às atrações interiônicas.

Para uma solução aquosa de NaCl 0,20 mol/dm³, a 25°C e 1 atm, obtém-se que $u(Cl^-) = 65{,}1 \times 10^{-5}$ cm² V⁻¹ s⁻¹. Esse valor difere ligeiramente do valor da $u(Cl^-)$, $65{,}6 \times 10^{-5}$ cm² V⁻¹ s⁻¹, em uma solução de KCl 0,20 mol/dm³, por causa de ligeiras diferenças nas interações em Na^+-Cl^- comparadas com as interações em K^+-Cl^-.

Mobilidades elétricas experimentais extrapoladas para diluição infinita para íons em água, a 25°C e 1 atm, são vistas a seguir:

Íon	H_3O^+	Li^+	Na^+	Mg^{2+}	OH^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-
$10^5u^\infty/(\text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1})$	363	40,2	51,9	55,0	206	79,1	81,0	74,0

Uma vez que as forças interiônicas desaparecem em diluição infinita, $u^\infty(Na^+)$ é a mesma para as soluções de NaCl, Na_2SO_4 etc.

Para pequenos sais inorgânicos, u^∞ em solução aquosa, a 25°C e 1 atm, geralmente fica na faixa de 40 a 80×10^{-5} cm² V⁻¹ s⁻¹. Entretanto, $H_3O^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ mostram mobilidades exageradamente altas. Essas altas mobilidades são devido a um mecanismo especial de *salto* que opera em adição ao movimento usual através do solvente. Um próton proveniente de um H_3O^+ pode saltar para uma molécula de H_2O nas vizinhanças, um processo que tem sempre o mesmo efeito que o movimento do H_3O^+ através da solução:

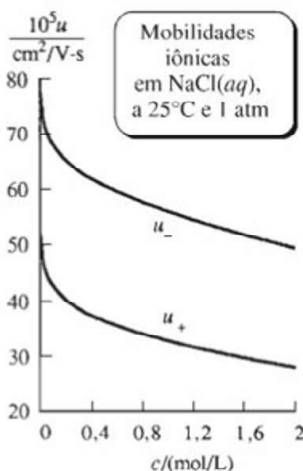
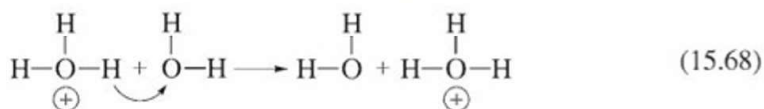
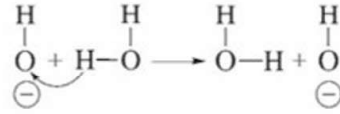



Figura 15.24

Mobilidades de cátions e ânions em função da concentração para NaCl aquoso, a 25°C e 1 atm.

$$\text{H–}\overset{\text{H}}{\underset{\oplus}{\text{O}}}\text{–H} + \overset{\text{H}}{\text{O}}\text{–H} \longrightarrow \text{H–}\overset{\text{H}}{\text{O}} + \text{H–}\overset{\text{H}}{\underset{\oplus}{\text{O}}}\text{–H} \tag{15.68}$$

A alta mobilidade do OH^- é devido a uma transferência de um próton de uma molécula de H_2O para um íon OH^-, o que é equivalente ao movimento do OH^- na direção oposta:

$$\overset{\text{H}}{\underset{\ominus}{\text{O}}} + \text{H}-\overset{\text{H}}{\text{O}} \longrightarrow \overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{H} + \overset{\text{H}}{\underset{\ominus}{\text{O}}}$$

O diagrama (15.68) não serve para retratar fielmente o que acontece na transferência de prótons na água. Os detalhes precisos de quais espécies estão envolvidas (se H_3O^+, $H_5O_2^+$,...) e quais as mudanças geométricas e reorientações rotacionais a que essas espécies são submetidas no processo de transferência de prótons foram estudados através de vários cálculos de dinâmica molecular (Seção 23.14), mas não foi alcançado nenhum consenso sobre o mecanismo. A transferência de prótons ocorre em células biológicas ao longo das cadeias de moléculas de água em cavidades em proteínas e ocorre nos canais nanoscópicos, contendo água, de membranas poliméricas condutoras de prótons usadas em células de combustível. Algumas referências são as seguintes: N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 456 (1995); S. Cukieman, *Biochim. Biophys. Acta,* **1757**, 876 (2006); J. Han *et al.*, *J. Power Sources,* **161**, 1420 (2006); H. Lapid *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **122**, 014506 (2005).

EXEMPLO 15.3 Velocidade de arraste

Para um experimento de eletrólise, um valor de campo elétrico típico é de 10V/cm. (*a*) Calcule a velocidade de arraste para os íons Mg^{2+} nesse campo em soluções aquosas diluídas, a 25°C e 1 atm. (*b*) Compare o resultado de (*a*) com a velocidade média quadrática do movimento térmico desses íons. (*c*) Compare a distância percorrida pelos íons Mg^{2+} em um segundo devido ao campo elétrico com o diâmetro de uma molécula de solvente.

(*a*) A Eq. (15.62) e a tabela anterior de valores de u^∞ dão

$$v = uE = (55 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1})(10\ \text{V/cm}) = 0{,}0055\ \text{cm/s}$$

(*b*) A energia cinética translacional média do movimento térmico aleatório dos íons Mg^{2+} é $\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle$, de modo que a velocidade mq do movimento térmico é $v_{mq} = (3RT/M)^{1/2}$ e

$$v_{mq} = [3(8{,}3\ \text{J/mol-K})(298\ \text{K})/(0{,}024\ \text{kg/mol})]^{1/2} = 560\ \text{m/s} = 56000\ \text{cm/s}$$

A velocidade de migração na direção do eletrodo é muito menor que a velocidade média do movimento aleatório.

(*c*) Com uma velocidade de arraste de 0,0055 cm/s, o campo elétrico produz um deslocamento de 0,0055 cm em um segundo. O diâmetro de uma molécula de água é dado em (15.26) como 3,2 Å. O deslocamento em um segundo é $1{,}7 \times 10^5$ vezes o diâmetro do solvente.

Exercício

Considere uma solução de NaCl(*aq*) 0,100 M, a 25°C e 1 atm, sofrendo eletrólise em um campo elétrico de 15 V/cm. (*a*) Determine a velocidade de arraste dos íons Cl^-. (*b*) Quantos íons Cl^- transportadores de corrente cruzam um plano de área de 1,00 cm² paralelo aos eletrodos em 1,00 s? (*Respostas:* (*a*) 0,010 cm/s; (*b*) $6{,}0 \times 10^{17}$.)

Mobilidades iônicas em diluição infinita podem ser calculadas teoricamente da seguinte maneira. Em diluição extremamente alta, as forças interiônicas são desprezíveis, de modo que a única força elétrica que um íon experimenta é devido ao campo elétrico aplicado E. A partir de (13.3), a força elétrica sobre um íon com carga z_Be tem a magnitude $|z_B|e\,E$. Essa força tem a oposição da força de atrito fv_B^∞, onde f é o coeficiente de atrito [Eq. (15.20)]. Quando a velocidade terminal é alcançada, as forças elétrica e de atrito se igualam: $|z_B|eE = fv_B^\infty$, e a velocidade terminal é $v_B^\infty = |z_B|eE/f$. A mobilidade em diluição infinita $v_B^\infty = v_B^\infty/E$ é então

$$u_B^\infty = |z_B|e/f \tag{15.69}$$

Uma estimativa muito aproximada do coeficiente de atrito f pode ser obtida admitindo-se que os íons solvatados são esféricos e que a lei de Stokes (15.21) se aplica ao seu movimento através do solvente. (Como os íons estão solvatados, eles são significativamente maiores que as moléculas do solvente.) A lei de Stokes dá que $f = 6\pi\eta r_B$,

$$u_B^\infty \approx \frac{|z_B|e}{6\pi\eta r_B} \tag{15.70}$$

e a Eq. (15.70) atribui que as diferenças entre as mobilidades em diluição infinita dos íons é inteiramente devido às diferenças entre suas cargas e seus raios. Naturalmente, essa equação não pode ser usada para o H_3O^+ ou o OH^-.

Os menores valores de u^∞ para os cátions em relação aos ânions (exceto o H_3O^+) indica que os cátions são mais hidratados que os ânions. O tamanho menor dos cátions produz um campo elétrico mais intenso envolvendo-os, e eles, portanto, mantêm mais moléculas de H_2O presas que os ânions. O número médio de moléculas de água que se move com um íon em solução é chamado de ***número de hidratação*** n_h do íon. Alguns valores de n_h estimados usando-se mobilidades elétricas e outros métodos são os seguintes [J. O'M. Bockris e P. P. S. Saluja, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2140 (1972); *ibid.*, **77**, 1598 (1973); *ibid.*, **79**, 1230 (1975); R. W. Impey *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **87**, 5071 (1983)]:

Íon	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
n_h	$4\frac{1}{2}$	4	3	12	4	2	1	1

O método empregado para determinar n_h envolve suposições cuja exatidão é incerta, de modo que esses valores são aproximados. O número de hidratação n_h deve ser distinguido do número de coordenação (médio) de um íon em solução. O ***número de coordenação*** é o número médio de moléculas de água que estão mais próximas do íon (independente se elas se movem ou não com o íon) e pode ser estimado a partir de dados de difração de raios X da solução. Alguns valores são: 6 para cada um dos íons: Na^+, K^+, Cl^- e Mg^{2+}.

Fora a aproximação de usar a lei de Stokes, é difícil empregar (15.70) para prever valores de u porque o raio r_B do íon solvatado não é conhecido com exatidão. O que se faz frequentemente é usar (15.70) para calcular r_B a partir de v_B^∞.

EXEMPLO 15.4 Raios iônicos em solução

Calcule os raios do $Li^+(aq)$ e do $Na^+(aq)$, dado que a viscosidade da água a 25°C é 0,89 cP.

A Eq. (15.70), os valores de u^∞ presentes na tabela dada anteriormente nesta seção e a relação 1 P = 0,1 N s m^{-2} [Eq. (15.14)] dão

$$r(Li^+) \approx \frac{1(1{,}6 \times 10^{-19}\text{ C})}{6\pi(0{,}89 \times 10^{-3}\text{ N s m}^{-2})[40 \times 10^{-5}(10^{-2}\text{ m})^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}]}$$

$$\approx 2{,}4 \times 10^{-10}\text{ m} = 2{,}4\text{ Å}$$

O Na^+ e o Cl^- têm as mesmas cargas, e (15.70) dá o raio como inversamente proporcional às mobilidades. Portanto, $r(Na^+) \approx (40/52)(2{,}4\text{ Å}) = 1{,}8\text{ Å}$. O tamanho maior do $Li^+(aq)$ (a despeito do menor número atômico do Li) é devido ao valor de n_h ser maior para o Li.

Exercício

Em CH_3OH, a 25° e 1 atm, $u^\infty(Li^+) = 4{,}13 \times 10^{-4}$ cm²/V-s, $u^\infty(Na^+) = 4{,}69 \times 10^{-4}$ cm²/V-s e $\eta = 0{,}55$ cP. Calcule os raios dos íons Li^+ e Na^+ em metanol e compare com os valores em água. (*Respostas:* 3,7 Å e 3,3 Å.)

A lei de Stokes pode ser usada para calcular quanto tempo leva para um íon alcançar sua velocidade terminal depois que o campo elétrico for aplicado. A partir de (15.70), a velocidade terminal é igual a $|z|eE/6\pi\eta r$. A força devido ao campo elétrico é $|z|eE$. Se desprezarmos a resistência devido ao atrito, a segunda lei de Newton $F = ma = m\, dv/dt$ dá $|z|eE \approx m\, dv/dt$, que integrada dá $v \approx |z|eEt/m$. Considerando v igual à velocidade terminal, obtemos $|z|eEt/m \approx |z|eEt/6\pi\eta r$. O tempo necessário para alcançar a velocidade terminal é então $t \approx m/6\pi\eta r$. Para $m = 10^{-22}$ g, $\eta = 10^{-2}$ g s^{-1} cm^{-1} e $r = 10^{-8}$ cm, obtemos $t \approx 10^{-13}$ s. Como desprezamos F_{at}, o tempo que realmente é necessário é um pouco maior.

Eletroforese

A migração de moléculas poliméricas carregadas (*polieletrólitos*) e partículas coloidais carregadas em um campo elétrico é chamada de **eletroforese**. A eletroforese pode separar diferentes proteínas e diferentes ácidos nucleicos, e é comumente feita utilizando-se um gel (Seção 7.9) como meio. A eletroforese "é a técnica física mais importante disponível" em bioquímica e biologia molecular (K. E. van Holde *et al.*, *Principles of Physical Biochemistry*, Prentice-Hall, 1998, seção 5.3).

Quando a eletroforese é feita em um solvente livre, o aquecimento do solvente através de corrente elétrica produzirá um fluxo de convecção, que destrói a separação desejada. O emprego de um gel elimina os efeitos indesejáveis da convecção. Normalmente o gel usado é um gel de agarose, que contém um meio aquoso disperso nos poros de uma rede tridimensional formada por um polissacarídeo obtido de ágar.

Em uma molécula de DNA (ácido desoxirribonucleico), cada grupo fosfato que liga duas desoxirriboses tem um hidrogênio ácido (por isso o A, de ácido, no DNA). A ionização desses hidrogênios dá ao DNA uma carga negativa em solução aquosa. A cadeia lateral R de 3 dos 20 aminoácidos $NH_2CHRCOOH$ que ocorrem em proteínas contém um grupo amino, e a cadeia R de dois contém um grupo COOH. Em uma solução básica (pH alto) altamente tamponada de uma proteína, a neutralização dos grupos COOH produz COO^-, que dão à proteína uma carga negativa. Em soluções de pH baixo tamponadas, a protonação dos grupos amino dá à proteína uma carga positiva. Em um certo pH intermediário (o *ponto isoelétrico*), a proteína está descarregada.

Na **eletroforese em gel**, na parte superior e na parte inferior do dispositivo existem soluções tampão que são conectadas por uma placa de gel (que contém o tampão em seus poros). Em cada solução tampão está mergulhado um eletrodo. Uma solução das macromoléculas a serem separadas é estendida em uma canaleta na borda do gel na parte superior. A borda do gel contém várias canaletas, de modo que várias amostras podem ser processadas simultaneamente em trilhas separadas.

A partir da Eq. (15.69) vemos que a mobilidade em um solvente livre é diretamente proporcional à carga da molécula migrando e é inversamente proporcional ao coeficiente de atrito. A carga sobre um fragmento de DNA é proporcional ao seu comprimento e o coeficiente de atrito do DNA também é proporcional ao seu comprimento. Portanto, a mobilidade de um fragmento de DNA em um solvente livre é essencialmente independente do comprimento do fragmento de DNA, e a eletroforese em solvente livre não separa fragmentos de DNA de comprimentos diferentes. Em um gel, os fragmentos menores de DNA são capazes de se mover mais rápido através dos poros que os fragmentos maiores, de modo que a separação de acordo com o tamanho é prontamente realizada.

A mobilidade eletroforética u de uma biomolécula depende de sua carga, de seu tamanho e forma, da natureza e da concentração de outras espécies carregadas na solução, da viscosidade do solvente e da natureza do gel (que atua como uma peneira molecular). A previsão teórica da razão u/u_0, em que u é a mobilidade no gel e u_0 é a mobilidade no solvente livre, é um problema desafiador. Vários modelos (nenhum inteiramente bem-sucedido) para essa razão entre mobilidades são discutidos em J.-L. Viovy, *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 813 (2000).

Na impressão digital por DNA usada em investigações criminais e estudos genéticos, uma amostra do DNA é tratada com uma enzima que corta o DNA em locais específicos, produzindo fragmentos cujos tamanhos variam de pessoa para pessoa. Os fragmentos são separados por eletroforese em gel, e a figura resultante é feita visível por (*a*) colorindo os fragmentos separados sobre uma membrana, (*b*) tratando a membrana com uma sonda radioativa que se liga aos fragmentos, e (*c*) expondo a membrana a um filme fotográfico sensível à radiação.

A separação das moléculas de DNA com mais de 10^5 pares de bases falha quando é realizada por eletroforese em gel convencional, porque essas moléculas grandes migram com uma velocidade que é essencialmente independente do tamanho. Na *eletroforese de campo pulsado*, a direção do campo elétrico é periodicamente invertida por um breve tempo, e essa inversão repetida faz com que os grandes fragmentos de DNA migrem em uma velocidade que depende do tamanho. A teoria da eletroforese de campo pulsado é um assunto em debate.

Na *focalização isoelétrica*, estabelece-se um gradiente de pH dentro do gel. Cada proteína migra até que ela alcance seu ponto isoelétrico, permitindo, portanto, a separação de proteínas com pontos isoelétricos diferentes.

Na **eletroforese capilar**, em vez de se mover através de uma placa de gel, a molécula de polieletrólito se move através de capilares de quartzo estreitos (diâmetro interno de 0,01 cm). Os capilares podem ser preenchidos com um fel. Mais frequentemente, os capilares são preenchidos com uma solução de um polímero (tal como a poliacrilamida) em alta concentração. Interações entre as moléculas de polieletrólito migrando e as moléculas de polímero conduzem a uma separação de acordo com o tamanho. A detecção das moléculas migrando é por absorção de ultravioleta ou por fluorescência (Seção 20.11). A alta resistência do meio em um capilar reduz a intensidade da corrente que flui e, assim, reduz o calor que é desprendido. Isso permite que uma diferença de potencial maior seja aplicada do que quando se usa uma placa de gel e, por isso, a separação é acelerada. A eletroforese capilar é particularmente adequada para procedimentos automáticos. O Analisador Automático de DNA ABI Prism 3700, usado no sequenciamento do genoma humano, é um dispositivo de eletroforese capilar. Os mecanismos físicos envolvidos na eletroforese capilar do DNA ainda não são completamente compreendidos [G. W. Slater *et al.*, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **14,** 58 (2003)].

Números de Transporte

O **número de transporte** (ou **número de transferência**) t_B do íon B em uma solução eletrolítica é definido com a fração de corrente que ele transporta:

$$t_B \equiv j_B/j \qquad \textbf{(15.71)*}$$

no qual j_B é a densidade de corrente do íon B e j é a densidade de corrente total. Considerando (15.61) e (15.49) para j_B e j, temos $t_B = j_B/j = |z_B|Fv_Bc_B/\kappa E$. Como $v_B/E = u_B$ [Eq. (15.62)], obtemos

$$t_B = |z_B|Fc_Bu_B/\kappa \qquad (15.72)$$

O número de transporte de um íon pode ser calculado a partir de sua mobilidade e de κ. A soma dos números de transporte de todas as espécies iônicas em solução tem que ser igual a 1.

Para uma solução contendo somente duas espécies de íons, as Eqs. (15.71) e (15.60) dão $t_+ = j_+/j = j_+/(j_+ + j_-) = z_+v_+c_+/(z_+v_+c_+ + |z_-|v_-c_-)$. A utilização da condição de eletroneutralidade $z_+c_+ = |z_-|c_-$ dá $t_+ = v_+/(v_+ + v_-)$. O emprego de $v_+ = u_+E$ e $v_- = u_-E$ [Eq. (15.62)] dá, então, $t_+ = u_+/(u_+ + u_-)$. Assim,

$$t_+ = \frac{j_+}{j_+ + j_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}, \qquad t_- = \frac{j_-}{j_+ + j_-} = \text{etc.} \qquad (15.73)$$

Números de transporte podem ser medidos pelo *método de Hittorf* (Fig. 15.25*a*). Depois de realizar a eletrólise durante um certo tempo, retiramos as soluções de cada um dos compartimentos e as analisamos. O s resultados permitem a obtenção de t_+ e t_-.

A Fig. 15.25 mostra o que ocorre na eletrólise do $Cu(NO_3)_2$ com um anodo de Cu e um catodo inerte. Vamos considerar que a carga Q circula durante o experimento. Então, Q/F mols de elétrons livres fluem. A reação do anodo é $Cu \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$, de modo que $Q/2F$ mols de Cu^{2+} entram no compartimento da direita R a partir do anodo. O número total de mols de carga sobre os íons que atravessam o plano B durante o experimento é Q/F. Os íons Cu^{2+} transportam uma fração t_+ da corrente e a carga sobre os íons Cu^{2+} movendo-se de R para M durante o experimento é t_+Q. Portanto, $t_+Q/2F$ mols de Cu^{2+} passam de R para M durante o experimento. A variação líquida no número de mols de Cu^{2+} no compartimento R é $Q/2F$-$t_+Q/2F$:

(a) (b)

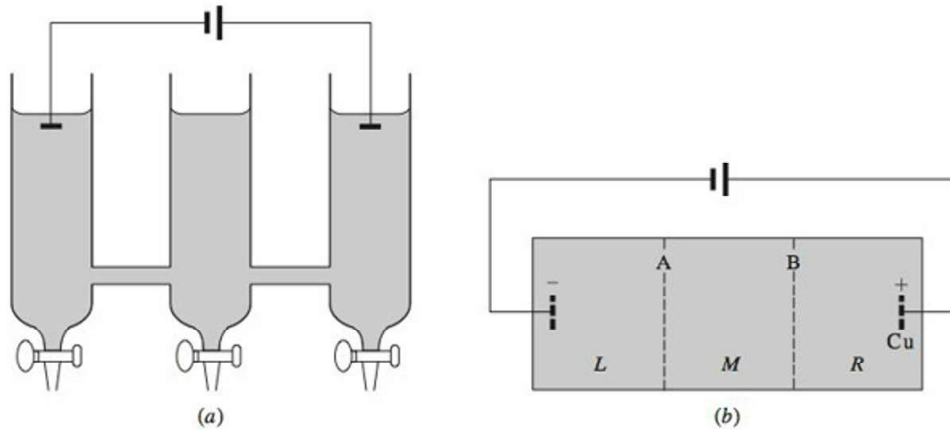



Figura 15.25

(*a*) Célula de Hittorf para medida do número de transporte de íons em solução. (*b*) Eletrólise do $Cu(NO_3)_2(aq)$ com um anodo de Cu e um catodo inerte.

$$\Delta n_R(Cu^{2+}) = (1 - t_+)Q/2F = t_-Q/2F \qquad (15.74)$$

Uma vez que o NO_3^- transporta uma fração t_- da corrente, a magnitude da carga nos íons nitrato movendo-se de *M* até *R* durante o experimento é t_-Q, e t_-Q/F mols de NO_3^- se movem para *R*:

$$\Delta n_R(NO_3^-) = t_-Q/F \qquad (15.75)$$

As Eqs. (15.74) e (15.75) são consistentes com o requerimento de que *R* permanece eletricamente neutro.

A carga *Q* é medida com um coulômetro, e a análise química dá os Δn. Portanto, t_+ e t_- podem ser determinados a partir de (15.74).

Como as mobilidades u_+ e u_- dependem da concentração e não variam necessariamente na mesma velocidade quando *c* varia, os números de transporte t_+ e t_- dependem da concentração. Os números de transporte no LiCl(*aq*), a 25°C e 1 atm, são representados graficamente em função de *c* na Fig. 15.26.

Os valores observados de t^∞ ficam entre 0,3 e 0,7 para a maioria dos íons. H_3O^+ e OH^- têm valores anormalmente altos de t^∞ em solução aquosa, por causa de suas elevadas mobilidades. Alguns valores para soluções aquosas a 25°C e 1 atm são vistos a seguir: $t^\infty(H^+) = 0{,}82$ e $t^\infty(Cl^-) = 0{,}18$ para HCl; $t^\infty(K^+) = 0{,}49$ e $t^\infty(Cl^-) = 0{,}51$ para KCl; $t^\infty(Ca^{2+}) = 0{,}44$ e $t^\infty(Cl^-) = 0{,}56$ para $CaCl_2$.

Na discussão anterior, consideramos somente os íons Cu^{2+} e NO_3^-. Entretanto, uma solução de $Cu(NO_3)_2$ tem uma concentração significativa de pares iônicos $Cu(NO_3)^+$, e esses pares transportam parte da corrente. Quando um compartimento é analisado quimicamente para Cu^{2+}, é a quantidade total de Cu presente na solução que é determinada, e quantidades individuais presentes como Cu^{2+} e $Cu(NO_3)^+$ não são determinadas. Portanto, os valores de t_+ e t_- obtidos no método de Hittorf não são, rigorosamente falando, os números de transporte dos íons reais. Em vez disso, eles são o que chamamos de *números de transporte dos íons constituintes*. O *íon constituinte* Cu(II) existe em uma solução de $Cu(NO_3)_2$ como íons Cu^{2+} e como íons $Cu(NO_3)^+$. Semelhantemente, no método da fronteira móvel, obtemos mobilidades e números de transporte de íons constituintes. Em diluição infinita, não há associação iônica, de modo que os valores de t^∞ e u^∞ se aplicam aos íons Cu^{2+} e NO_3^-. Veja M. Spiro, *J. Chem. Educ.*, **33**, 464 (1956); M. Spiro em *Rossiter, Hamilton and Baetzold,* vol. II, cap. 8.

Figura 15.26

Números de transporte do cátion e do ânion em função da concentração para o LiCl(*aq*) a 25°C e 1 atm.

Condutividades Molares dos Íons

A condutividade molar de um eletrólito em solução é $\Lambda_m \equiv \kappa/c$ [Eq. (15.58)]. Por analogia, definimos a **condutividade molar** $\lambda_{m,B}$ do íon B como

$$\lambda_{m,B} \equiv \kappa_B/c_B \qquad \textbf{(15.76)*}$$

no qual κ_B é a contribuição do íon B para a condutividade da solução e c_B é a sua concentração molar. Observe que c_B é a concentração real do íon B na solução, enquanto *c* é a concentração estequiométrica. A Eq. (15.63) dá

$$\kappa_B = |z_B|Fu_Bc_B \qquad (15.77)$$

$$\lambda_{m,B} = |z_B|Fu_B \qquad (15.78)*$$

uma vez que $\lambda_{m,B} = \kappa_B/c_B$ [Eq. (15.76)]. A condutividade molar de um íon pode, portanto, ser encontrada a partir da sua mobilidade. (A *condutividade equivalente* do íon B é $\lambda_{eq,B} \equiv \lambda_{m,B}/|z_B| = Fu_B$.)

A substituição de $\Lambda_m = \kappa/c$ e (15.76) em $\kappa = \Sigma_B \kappa_B$, dá

$$\Lambda_m = \frac{1}{c} \sum_B c_B \lambda_{m,B} \qquad (15.79)$$

que relaciona Λ_m do eletrólito com as λ_m dos íons. Para um eletrólito forte $M_{\nu+}X_{\nu-}$, que está completamente dissociado, (15.79) se transforma em

$$\Lambda_m = c^{-1}(c_+\lambda_{m,+} + c_-\lambda_{m,-}) = c^{-1}(\nu_+ c\lambda_{m,+} + \nu_- c\lambda_{m,-}) \qquad (15.80)$$

$$\Lambda_m = \nu_+\lambda_{m,+} + \nu_-\lambda_{m,-} \quad \text{eletrólito forte, não existem pares iônicos} \qquad (15.81)$$

Por exemplo, $\Lambda_m(MgCl_2) = \lambda_m(Mg^{2+}) + 2\lambda_m(Cl^-)$, desde que não existam pares iônicos. Para um ácido fraco HX, cujo grau de dissociação é α, a Eq. (15.79) dá

Figura 15.27

λ_m do Cl^- em função de $c^{1/2}$ para KCl(*aq*) e NaCl(*aq*) a 25°C.

$$\Lambda_m = c^{-1}(c_+\lambda_{m,+} + c_-\lambda_{m,-}) = c^{-1}(\alpha c\lambda_{m,+} + \alpha c\lambda_{m,-}) \qquad (15.82)$$

$$\Lambda_m = \alpha(\lambda_{m,+} + \lambda_{m,-}) \quad \text{para eletrólito fraco 1:1} \qquad (15.83)$$

Para um ácido fraco em água, $\alpha^\infty \neq 1$ (Seção 11.3); portanto, $\Lambda_m^\infty \neq \lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty$ para o ácido fraco HX em água.

Como a mobilidade $u(Cl^-)$ em uma solução de NaCl difere ligeiramente da $u(Cl^-)$ em uma solução de KCl em concentrações diferentes de zero, $\lambda_m(Cl^-)$ nas soluções de NaCl e de KCl diferem. Entretanto, no limite de diluição infinita, as forças interiônicas desaparecem e os íons se movem independentemente. Portanto, $\lambda_m^\infty(Cl^-)$ é o mesmo para todos os sais de cloreto. A Fig. 15.27 representa graficamente $\lambda_m(Cl^-)$ em função de $c^{1/2}$ para o NaCl(*aq*) e o KCl(*aq*), a 25°C e 1 atm.

Alguns valores de λ_m^∞ em água a 25°C e 1 atm são vistos a seguir (M. Spiro em *Rossiter, Hamilton, and Baetzold,* vol. II, p. 784):

Cátion	H_3O^+	NH_4^+	K^+	Na^+	Ag^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
$\lambda_m^\infty/(\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1})$	350,0	73,5	73,5	50,1	62,1	118,0	106,1

Ânion	OH^-	Br^-	Cl^-	NO_3^-	CH_3COO^-	SO_4^{2-}
$\lambda_m^\infty/(\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1})$	199,2	78,1	76,3	71,4	40,8	159,6

O fator $|z_B|$ em (15.78) tende a fazer com que λ_m para íons +2 e −2 seja maior que para íons +1 e −1.

Condutividade iônica em função de *T*

A partir dos valores tabulados de λ_m^∞, podemos calcular Λ_m^∞ para um eletrólito forte como [Eq. (15.81)]:

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+\lambda_{m,+}^\infty + \nu_-\lambda_{m,-}^\infty \quad \text{eletrólito forte} \qquad (15.84)*$$

Figura 15.28

λ_m^∞ em função da temperatura para $Na^+(aq)$ e $Cl^-(aq)$.

uma vez que não há associação iônica (pares de íons) em diluição infinita. As mobilidades u^∞ podem ser calculadas a partir dos valores de λ_m^∞ empregando $\lambda_{m,B}^\infty = |z_B|\,Fu_B^\infty$ [Eq. (15.78)]. A partir dos valores de u^∞, t^∞ pode ser determinado considerando-se $t_+ = u_+/(u_+ + u_-)$ [Eq. (15.73)].

Números de transporte e condutividades molares em diluição infinita estão relacionados. Para o eletrólito forte $M_{\nu+}X_{\nu-}$, temos $t_+ = j_+/j = \kappa_+E/\kappa E = \kappa_+/\kappa = \lambda_{m,+}c_+/\Lambda_m c$. No limite de diluição infinita, não existem pares de íons e $c_+ = \nu_+ c$. Portanto,

$$t_+^\infty = \frac{\nu_+\lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty} = \frac{\nu_+\lambda_{m,+}^\infty}{\nu_+\lambda_{m,+}^\infty + \nu_-\lambda_{m,-}^\infty} \quad \text{eletrólito forte} \qquad (15.85)$$

com um resultado análogo para t_-^∞.

Como a viscosidade diminui quando a temperatura aumenta, a mobilidade iônica $u_B^\infty \approx |z_B|e/6\pi\eta r_B$ [Eq. (15.70)] aumenta quando T aumenta. Portanto, $\lambda_{m,B}^\infty = |z_B|Fu_B^\infty \approx z_B^2 Fe/6\pi\eta r_B$ aumenta quando T aumenta (Fig. 15.28).

A grandeza fundamental que comanda o movimento de um íon na presença de um campo elétrico aplicado é a sua mobilidade $u_B \equiv v_B/E$. A condutividade molar de um íon é o produto entre a sua mobilidade e a magnitude da sua carga molar: $\lambda_{m,B} = |z_B|Fu_B$. A condutividade molar Λ_m do eletrólito $M_{\nu+}X_{\nu-}$ é a soma das contribuições das condutividades molares do cátion e do ânion: $\Lambda_m = \nu_+\lambda_{m,+} + \nu_-\lambda_{m,-}$ para um eletrólito forte sem haver pares de íons. A condutividade da solução κ é relacionada com Λ_m através de $\Lambda_m \equiv \kappa/c$. A fração da corrente transportada pelos cátions é o número de transporte do cátion $t_+ = u_+/(u_+ + u_-)$.

Dependência da Condutividade Molar em Relação à Concentração

Alguns dados de Λ_m para NaCl e $HC_2H_3O_2$ em água a 25°C e 1 atm são vistos a seguir:

$c/(\text{mol dm}^{-3})$	0	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
$\Lambda_m(\text{NaCl})/(\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1})$	(126,4)	125,5	123,7	118,4	106,7
$\Lambda_m(\text{CH}_3\text{COOH})/(\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1})$		134,6	49,2	16,2	5,2

A relação $\Lambda_m = \Sigma_B(c_B/c)\lambda_{m,B}$ [Eq. (15.79)] mostra que a Λ_m de um eletrólito varia com a concentração do eletrólito por dois motivos: (*a*) As concentrações iônicas c_B podem não ser proporcionais à concentração estequiométrica do eletrólito c, e (*b*) as condutividades molares iônicas $\lambda_{m,B}$ variam com a concentração.

O aumento brusco na Λ_m de um ácido fraco, como o ácido acético, quando c tende a zero (Fig. (15.21b) é devido principalmente ao rápido aumento no grau de dissociação quando c tende a zero; veja Eq. (15.83). Esse rápido aumento em Λ_m faz com que a extrapolação para $c = 0$ seja muito difícil para eletrólitos fracos. Para outros eletrólitos fortes diferentes de eletrólitos 1:1, parte da diminuição em Λ_m com o aumento de c é devido à formação de pares iônicos, o que reduz a concentração iônica. Entretanto, mesmo para eletrólitos 1:l, que não mostram formação significativa de pares iônicos em água, Λ_m diminui quando c aumenta. Essa diminuição surge devido às forças interiônicas. Observa-se experimentalmente que, para um eletrólito forte, uma representação gráfica de Λ_m em função de $c^{1/2}$ é linear em diluições muito elevadas; isso permite uma extrapolação confiável para $c = 0$.

A partir de (15.78), a condutividade molar iônica $\lambda_{m,B}$ é igual a $|z_B|Fu_B$. Se a mobilidade $u_B = v_B/E$ fosse independente da concentração, λ_m seria independente de c. Entretanto, a velocidade de arraste iônico v_B depende de c por causa das interações interiônicas.

Debye e Hückel aplicaram sua teoria de interações iônicas para calcular a mobilidade elétrica dos íons em soluções muito diluídas. Seu tratamento foi melhorado por Onsager em 1927, resultando na ***lei limite de (Debye-Hückel) Onsager***. Para o caso especial de um eletrólito que conduz a duas espécies de íons com $z_+ = |z_-|$, a equação de Onsager para Λ_m em água, a 25°C e 1 atm, é

$$\Lambda_m = (c_+/c)\{\lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty - [az_+^3 + bz_+^3(\lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty)](c_+/c^\circ)^{1/2}\} \quad (15.86)$$

$$a \equiv 60{,}6\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}, \quad b \equiv 0{,}230, \quad z_+ = |z_-|, \quad \text{em H}_2\text{O a 25°C}$$

na qual c_+ é a concentração real do cátion, c é a concentração estequiométrica do eletrólito e $c^\circ \equiv 1$ mol/dm³. (Para a dedução e a fórmula quando $z_+ \neq |z_-|$, veja *Eyring, Henderson, and Jost,* vol. IXA, cap. 1.)

Para um eletrólito forte em que não há formação de pares iônicos e com $z_+ = |z_-|$, temos $c_+ = c$ e (15.86) transforma-se em

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - (az_+^3 + bz_+^3\Lambda_m^\infty)(c/c^\circ)^{1/2} \quad \text{para } z_+ = |z_-|, \text{eletrólito forte} \quad (15.87)$$

sendo (15.84) usada. Observe a dependência com $c^{1/2}$, em concordância com os dados experimentais para eletrólitos fortes. Os termos a e b são correções para as interações interiônicas. Com esses termos omitidos, (15.87) dá o resultado sem interação $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty$.

A equação de Onsager é bem obedecida por soluções de eletrólitos 1:1 com c_+ menor que 0,002 mol/dm³ e por soluções muito diluídas de eletrólitos de valência mais elevada se pares iônicos são levados em conta no cálculo de c_+ e c_-. (Para as equações de condutividade que são aplicáveis em concentrações mais elevadas que a equação de Onsager, veja M. Spiro em *Rossiter, Hamilton, and Baetzold,* vol. II, p. 673-679.)

Aplicações da Condutividade

A substituição de $\lambda_{m,B} \equiv \kappa_B/c_B$ em $\kappa = \Sigma_B\, \kappa_B$ dá

$$\kappa = \sum_B \lambda_{m,B} c_B$$

Medidas de κ possibilitam a determinação do ponto final de uma titulação, desde que no gráfico de κ em função do volume de reagente adicionado o coeficiente angular (a inclinação) mude no ponto final. Por exemplo, se uma solução aquosa de HCl é titulada com NaOH, κ diminuiu antes do ponto final porque os íons H_3O^+ estão sendo substituídos pelos íons Na^+, e κ aumenta depois do ponto final devido ao aumento das concentrações de Na^+ e OH^-.

Medidas da condutividade podem fornecer as mudanças de concentração durante a reação química entre os íons em solução, permitindo acompanhar a velocidade de reação.

Medidas de condutividade podem ser usadas para determinar as constantes de equilíbrio iônico, tais como as constantes de dissociação de ácidos fracos, produtos de solubilidade, constante de ionização da água e constantes de associação para formação de pares iônicos. Considere uma solução muito diluída do eletrólito MX na qual existe um equilíbrio iônico. Empregando o valor medido de $\Lambda_m \equiv \kappa/c$, podemos resolver a equação de Onsager (15.86) para a concentração iônica c_+ (veja o próximo parágrafo). A partir de c_+, da concentração estequiométrica do eletrólito c e dos coeficientes de atividade calculados usando-se a equação de Debye-Hückel (10.67), podemos determinar a constante de equilíbrio iônica K_c (veja Capítulo 11).

É conveniente usar $\Lambda_m = \kappa/c$ [Eq. (15.58)] para reescrever (15.86) como

$$\kappa = c_+[\lambda_{m,+}^{\infty} + \lambda_{m,-}^{\infty} - S(c_+/c^\circ)^{1/2}] \quad \text{para } z_+ = |z_-| \tag{15.88}$$

$$S \equiv az_+^3 + bz_+^3(\lambda_{m,+}^{\infty} + \lambda_{m,-}^{\infty}), \qquad c^\circ \equiv 1 \text{ mol/dm}^3 \tag{15.89}$$

em que S incorpora as correções de Onsager para a condutividade. A Eq. (15.88) é uma equação cúbica em $c_+^{1/2}$. Fazendo o cálculo à mão, é mais rápido resolvê-la por aproximações sucessivas. Nesse caso, reescrevemos a equação como

$$c_+ = \frac{\kappa}{\lambda_{m,+}^{\infty} + \lambda_{m,-}^{\infty} - S(c_+/c^\circ)^{1/2}} \quad \text{para } z_+ = |z_-| \tag{15.90}$$

Em diluições muito elevadas, em que a equação de Onsager se aplica, o termo de correção das forças interiônicas $S(c_+/c^\circ)^{1/2}$ é muito menor que $\lambda_{m,+}^{\infty} + \lambda_{m,-}^{\infty}$, de modo que como uma aproximação inicial podemos considerar $c_+ = 0$ no denominador na direita de (15.90). A Eq. (15.90) é então usada para calcular um valor melhor da concentração do cátion c_+, que é então substituído no lado direito de (15.90) para determinarmos um valor melhor de c_+. O cálculo é repetido até que a resposta converge.

Os Probls. 15.58 a 15.61 esboçam aplicações de (15.90) para equilíbrios iônicos.

Para usar (15.90), $\lambda_{m,+}^{\infty}$ e $\lambda_{m,-}^{\infty}$ têm que ser conhecidos. Eles são determinados por extrapolação das medidas de mobilidade e de número de transporte de eletrólitos fortes, conforme discutido anteriormente. Veja também os Probls. 15.46 e 15.47.

15.7 RESUMO

O fluxo (a velocidade de escoamento por unidade de área transversal) de calor, momento, matéria e carga, na condução térmica, no fluxo viscoso, na difusão e na condução elétrica, é proporcional ao gradiente de temperatura, velocidade, concentração e potencial elétrico, respectivamente, na direção do fluxo. As constantes de proporcionalidade são a condutividade térmica k, a viscosidade η, o coeficiente de difusão D e a condutividade elétrica κ.

A teoria cinética junto com o modelo de esfera rígida para as interações intermoleculares fornece expressões para k, η e D nos gases em pressões nem muito altas nem muito baixas. Essas expressões funcionam bem, sendo os desvios em relação aos resultados experimentais devidos principalmente à inadequação do modelo de esfera rígida na representação das forças intermoleculares.

A integração da lei de viscosidade de Newton conduz a expressões para as velocidades de escoamento de líquidos e gases sob gradientes de pressão. Medidas dessas velocidades permitem a obtenção de η.

Massas moleculares de polímeros podem ser determinadas a partir da viscosidade e da velocidade de sedimentação medidas experimentalmente.

O deslocamento mq em uma dada direção para uma molécula difundindo-se é dado pela equação de Einstein-Smoluchowski como $(\Delta x)_{mq} = (2Dt)^{1/2}$, na qual D e t são o coeficiente de difusão e o tempo. Os coeficientes de difusão em líquidos podem ser calculados pela equação de Stokes-Einstein $D_{iB}^{\infty} \approx kT/6\pi\eta_B r_i$ [Eq. (15.37)].

A corrente elétrica I é definida como a velocidade do escoamento da carga dQ/dt. A densidade de corrente é $j \equiv I/\mathscr{A}$, na qual $\mathscr{A}$ é a área da seção transversal do condutor. A condutividade κ de uma substância é uma propriedade intensiva definida por $\kappa \equiv j/E$, em que E é a magnitude do campo elétrico responsável pela circulação da corrente.

A condutividade molar de uma solução eletrolítica com concentração estequiométrica c é $\Lambda_m \equiv \kappa/c$. Os íons se movem através de uma solução eletrolítica transportando uma corrente com uma velocidade de arraste v_B que é proporcional ao campo elétrico: $v_B = u_B E$, em que u_B é a mobilidade elétrica do íon B. A condutividade de uma solução eletrolítica é dada por (15.63) como $\kappa = \Sigma_B \kappa_B = \Sigma_B |z_B| F u_B c_B$. A contribuição do íon B para κ é proporcional a sua carga molar $|z_B|F$, sua mobilidade u_B e sua concentração c_B. O número de transporte de um íon é a fração de corrente que ele transporta: $t_B = j_B/j = \kappa_B/\kappa$. A condutividade molar $\lambda_{m,B}$ do íon B é $\lambda_{m,B} \equiv \kappa_B/c_B = |z_B| F u_B$. A condutividade molar do eletrólito Λ_m está relacionada com as condutividades molares e com as concentrações dos seus íons; veja Eqs. (15.79) a (15.84).

As condutividades molares diminuem com o aumento da concentração do eletrólito devido às forças interiônicas. Em soluções diluídas, essa diminuição pode ser calculada a partir da equação de Onsager (15.86). A equação de Onsager permite que as concentrações iônicas sejam determinadas a partir de medidas de condutividade e, portanto, permite a obtenção de constantes de equilíbrio iônico.

Os tipos importantes de cálculo discutidos neste capítulo incluem:

- Cálculo da condutividade térmica k, da viscosidade η e do coeficiente de autodifusão D_{jj} de um gás a partir das equações da teoria cinética de esferas rígidas (15.12), (15.25) e (15.42).
- Cálculo do diâmetro de esfera rígida de um gás a partir da sua viscosidade usando (15.25).
- Emprego da equação de Poiseuille (15.17) ou (15.18) para calcular a velocidade de escoamento de um líquido ou de um gás em um tubo a partir da viscosidade, ou para calcular a viscosidade a partir da velocidade de escoamento.
- Cálculo da massa molecular viscosimétrica média de polímeros a partir de dados de viscosidade empregando (15.28).
- Cálculo de $(\Delta x)_{mq}$ na difusão utilizando a equação de Einstein-Smoluchowski $(\Delta x)_{mq} = (2Dt)^{1/2}$.
- Cálculo dos coeficientes de difusão em líquidos usando as equações de Stokes-Einstein (15.37) e (15.38).
- Cálculo da massa molecular de polímeros a partir de coeficientes de sedimentação empregando (15.45).
- Cálculo da condutividade κ de uma solução eletrolítica a partir da resistência da solução e da resistência, na mesma célula de medida, de uma solução de KCl de κ conhecida.
- Cálculo da condutividade molar $\Lambda_m \equiv \kappa/c$.
- Cálculo de raios iônicos em solução a partir de mobilidades usando (15.70).
- Cálculo de valores de λ_m iônicas a partir de mobilidades usando $\lambda_{m,B} = |z_B| F u_B$.
- Cálculo de Λ_m^{∞} a partir de valores de λ_m^{∞} iônicas empregando (15.84).
- Cálculo de concentrações iônicas e de constantes de equilíbrio a partir de condutividades em soluções muito diluídas usando a equação de Onsager.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Present, caps. 3 e 4; *Kauzmann*, cap. 5; *Kennard*, cap. 4; *Poling, Prausnitz, and O'Connell*, caps. 9-11; *Bird, Stewart, and Lightfoot*; *Robinson and Stokes*, caps. 5, 6, 7, 10; *Bockris and Reddy*, cap. 4.

Condutividade térmica: *Landolt-Börnstein*, 6. ed., vol. II, pt. 5*b*, p. 39-203; Y. S. Touloukian e C. Y. Ho (eds.), *Thermophysical Properties of Matter*; vols. 1-3, Plenum, 1970-1976.

Viscosidade: *Landolt-Börnstein*, 6. ed., vol. II, pt. 5*a*, p. 1-512; J. Timmermans, *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, vols. 1 e 2, Elsevier, 1950, 1965.

Coeficientes de difusão: *Landolt-Börnstein*, 6. ed., vol. II, pt. 5*a*, p. 513-725 e pt. 5*b*, p. 1-39; T. R. Marrero e E. A. Mason, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 3 (1972).

Condutividades molares e números de transporte: *Landolt-Börnstein*, 6. ed., vol. II, pt. 7, p. 27-726; M. Spiro em *Rossiter; Hamilton, and Baetzold*, vol. II, p. 782-785.

PROBLEMAS

Seção 15.2

15.1 Verdadeiro ou falso? (*a*) A condutividade térmica k de uma fase é uma propriedade intensiva que depende da T, da P e da composição da fase. (*b*) A velocidade do fluxo de calor dq/dt que cruza o plano yz é proporcional ao gradiente de temperatura dT/dx naquele plano. (*c*) A lei da condução do calor de Fourier é válida em gases a muito baixas pressões.

15.2 Se a distância entre os reservatórios na Fig. 15.1 é de 200 cm, as temperaturas dos reservatórios são 325 e 275 K, a substância é uma barra cilíndrica de ferro com área da seção reta de 24 cm², $k = 0{,}80$ J K^{-1} cm^{-1} s^{-1}, e o sistema está em estado estacionário, calcule (*a*) o calor que flui em 60 s; (*b*) ΔS_{univ} em 60 s.

15.3 Use o valor de d em (15.26) para calcular a condutividade térmica do He a 1 atm e 0°C, e a 10 atm e 100°C. O valor experimental a 0°C e 1 atm is $1{,}4 \times 10^{-3}$ J cm^{-1} K^{-1} s^{-1}.

15.4 Considere os dados em (15.26) e do Apêndice para calcular a condutividade térmica do CH_4 a 25°C e 1 atm. O valor experimental é 0,034 W K^{-1} m^{-1}.

15.5 Bridgman deduziu a seguinte equação da teoria cinética para a condutividade térmica de um líquido (veja *Bird, Stewart, and Lightfoot*, p. 260, para dedução):

$$k = \frac{3R}{N_A^{1/3} V_m^{2/3}} \left(\frac{C_{P,m}}{C_{V,m} \rho \kappa} \right)^{1/2}$$

na qual R é a constante dos gases e ρ, κ e V_m são a massa específica, a compressibilidade isotérmica e o volume molar do líquido. Essa equação funciona surpreendentemente bem, especialmente se o fator 3 é substituído por 2,8. Esse é o princípio científico bem conhecido do fator de correção. Use essa equação com o 3 substituído pelo 2,8 para calcular a condutividade térmica da água a 30°C e 1 atm; considere dados na Eq. (4.54) e anteriores. O valor experimental é 6,13 mJ cm^{-1} K^{-1} s^{-1}.

Seção 15.3

15.6 Verdadeiro ou falso? (*a*) Para o fluxo laminar em um tubo cilíndrico, a velocidade de escoamento é a mesma em todos os pontos em um plano perpendicular ao eixo do tubo. (*b*) Para o fluxo laminar de fluido em um tubo cilíndrico, a velocidade máxima do escoamento é no centro do tubo. (*c*) Com o aumento da temperatura, a viscosidade dos líquidos normalmente diminui e a viscosidade dos gases geralmente aumenta. (d) A lei de Newton da viscosidade não é válida em velocidades de escoamento extremamente altas.

15.7 O *número de Reynolds Re* é definido por $Re \equiv \rho \langle v_y \rangle d/\eta$, na qual ρ e η são a massa específica e a viscosidade de um fluido escoando com velocidade média $\langle v_y \rangle$ em um tubo de diâmetro d. (As duas letras no símbolo Re referem-se a uma única grandeza física.) Os resultados experimentais indicam que quando $Re < 2000$, o fluxo é laminar. Para a água escoando em um tubo de diâmetro igual a 1,00 cm, calcule o valor máximo de $\langle v_y \rangle$ para que o fluxo seja laminar a 25°C ($\eta = 0{,}89$ cP).

15.8 (*a*) Para um certo líquido escoando através de um tubo cilíndrico de diâmetro interno igual a 0,200 cm e comprimento igual a 24,0 cm, um volume de 148 cm³ escoa em 120 s quando a queda de pressão entre as extremidades do tubo é de 32,0 torr. A massa específica do líquido é igual a 1,35 g/cm³. Determine a viscosidade do líquido. (*b*) Calcule o número de Reynolds (Prob. 15.7) e verifique se o fluxo é laminar. (*Sugestão*: Mostre que $\langle v_y \rangle = V/\mathscr{A}t$, em que V/t é a vazão e $\mathscr{A}$ é a área da seção reta.)

15.9 Na temperatura do corpo a viscosidade e a massa específica do sangue humano são 4 cP e 1,0 g/cm³. A vazão de sangue a partir do coração através da aorta é de 5 ℓ/min em um humano em repouso. O diâmetro da aorta é normalmente de 2,5 cm. Para essa vazão, (*a*) determine o gradiente de pressão ao longo da aorta; (*b*) determine a vazão média (veja Probl. 15.8*b*); (*c*) determine o número de Reynolds (Probl. 15.7) e decida se o fluxo é laminar ou turbulento. Repita (*c*) para uma vazão de 30 L/min, a vazão máxima durante atividade física.

15.10 A viscosidade do O_2, a 0°C e pressões da ordem de grandeza de 1 atm é $1{,}92 \times 10^{-4}$ P. Calcule a velocidade de escoamento (em g/s) do O_2, a 0°C, através de um tubo de diâmetro interno de 0,420 mm e comprimento de 220 cm, quando as pressões de entrada e de saída são 1,20 e 1,00 atm.

15.11 Quando 10,0 mℓ de água a 20°C é colocada em um viscosímetro de Ostwald, leva 136,5 s para o nível de líquido cair da primeira até a segunda marca. Para 10,0 mℓ de hexano a 20°C no mesmo viscosímetro, o tempo correspondente é de 67,3 s. Determine a viscosidade do hexano a 20°C e 1 atm. Dados a 20°C e 1 atm: $\eta_{H_2O} = 1{,}002$ cP, $\rho_{H_2O} = 0{,}998$ g/cm³, $\rho_{C_6H_{14}} = 0{,}659$ g/cm³.

15.12 Deduza a equação de Poiseuille a partir do seguinte. (*a*) Considere uma porção cilíndrica sólida C de fluido de comprimento dy, raio s e eixo coincidindo com o eixo do tubo (Fig. 15.9). Considere P e $P + dP$ como as pressões nas extremidades esquerda e direita de C, respectivamente. (dP é negativa.) Conforme comentado na Seção 15.3, cada camada cilíndrica infinitesimalmente fina de fluido dentro de C escoa com uma velocidade constante e, assim, sem aceleração. Portanto, a força total sobre C é zero. A força sobre C é a soma das forças de pressão do fluido em cada extremidade de C e a força viscosa sobre a superfície curva externa de C, devido ao movimento mais lento do fluido justamente fora de C. A área da superfície curva de C é igual a sua circunferência $2\pi s$ vezes seu

comprimento dy. Iguale a força total sobre C a zero para mostrar que

$$dv_y/ds = (s/2\eta)\,(dP/dy)$$

Integre essa equação e use a condição de não deslizamento, $v_y = 0$ em $s = r$, para mostrar que

$$v_y = (1/4\eta)(r^2 - s^2)(-dP/dy)$$

(*b*) Considere uma fina camada de fluido entre os cilindros de raios s e $s + ds$. Todo o fluido nessa camada se move com uma velocidade v_y. Mostre que o volume de fluido da camada que passa por uma dada posição no tempo dt é $2\pi s v_y\, ds\, dt$. Para obter o volume total dV que escoa através de uma dada seção reta do tubo no tempo dt, integre essa expressão para todas as camadas de $s = 0$ até $s = r$, usando o resultado de (*a*) para v_y, e $dm = \rho\, dV$ para mostrar que a velocidade do escoamento da massa através do tubo é

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\pi r^4 \rho}{8\eta}\left(-\frac{dP}{dy}\right) \qquad (15.91)$$

De acordo com a conservação da massa, dm/dt é constante ao longo do tubo. Para um líquido, ρ pode ser considerado como praticamente constante ao longo do tubo. Separe as variáveis P and y em (15.91), integre de uma extremidade do tubo até a outra extremidade, e use $dm = \rho\, dV$ para obter a lei de Poiseuille (15.17). (*c*) Para um gás, ρ não é constante ao longo do tubo, pois P varia ao longo do tubo. Substitua $\rho = PM/RT$ em (15.91), separe P e y, e integre para obter (15.18). (Veja também o Probl. 15.13.)

15.13 Na dedução da equação de Poiseuille (15.17), afirmamos que v_y é função somente de s. Entretanto, poderíamos perguntar se v_y depende também da distância y ao longo do tubo cilíndrico. Considere uma fina camada de fluido entre os cilindros de raios s e $s + ds$. Mostre que a massa de fluido dm nesta camada que passa por uma posição fixa no tempo dt é dada por $dm = \rho v_y\, d\mathcal{A}\, dt$, em que $d\mathcal{A}$ é a área da seção transversal da camada. De acordo com a conservação da massa, dm/dt tem que ser constante ao longo do tubo. Para um líquido, ρ é aproximadamente independente de P, de modo que v_y é praticamente constante ao longo do tubo. Para um gás, ρ varia fortemente com P. Logo, para o fluxo de um gás, v_y depende de y. Na dedução de (15.18) no Probl. 15.12, admitimos que o fluido se deslocava com uma velocidade v_y constante ao longo do tubo (não havia aceleração). Essa suposição é falsa para o fluxo de um gás, de modo que a Eq. (15.18) é uma aproximação válida se P_1 e P_2 são razoavelmente próximas.

15.14 Calcule a velocidade terminal de queda na água, a 25°C, de uma esfera de aço de diâmetro igual a 1,00 mm e massa específica de 7,8 g/cm^3. Repita para o glicerol (massa específica 1,25 g/cm^3). Use os dados que seguem a (15.14).

15.15 Algumas viscosidades do $CO_2(g)$, a 1 atm, são 139, 330 e 436 μP (micropoise) a 0°C, 490°C e 850°C, respectivamente. Calcule o diâmetro de esfera rígida aparente do CO_2 em cada uma dessas temperaturas.

15.16 A viscosidade do H_2 a 0°C e 1 atm é 8,53 μPa s. Determine a viscosidade do D_2 a 0°C e 1 atm.

15.17 (*a*) Determine M_n e M_w para uma amostra de polímero que é uma mistura equimolar de espécies com massas moleculares de $2{,}0 \times 10^5$ e $6{,}0 \times 10^5$. (*b*) Determine M_n e M_w para uma amostra de um polímero que é uma mistura de espécies iguais com massas moleculares de $2{,}0 \times 10^5$ e $6{,}0 \times 10^5$.

15.18 Para soluções de poliestireno em benzeno a 25°C, as seguintes viscosidades relativas foram medidas como uma função da concentração em massa de poliestireno ρ_B,:

ρ_B/(g/dm^3)	1,000	3,000	4,500	6,00
η_r	1,157	1,536	1,873	2,26

Para poliestireno em benzeno, a 25°C, as constantes em (15.28) são $K = 0{,}034$ cm^3/g e $a = 0{,}65$. Determine a massa molecular média viscosa da amostra de poliestireno.

Seção 15.4

15.19 Verdadeiro ou falso? (*a*) A difusão surge devido a diferenças de pressão. (*b*) A difusão não ocorre em sólidos. (*c*) A 1 atm, os coeficientes de difusão são muito maiores em gases do que líquidos. (*d*) O deslocamento líquido mq de moléculas se difundindo é proporcional ao tempo de difusão. (*e*) Para um conjunto de moléculas se difundindo sem a presença de paredes como fronteira, $\langle\Delta x\rangle$ é zero. (*f*) Para um conjunto de moléculas se difundindo sem a presença de paredes como fronteira, $\langle(\Delta x)^2\rangle$ é zero.

15.20 (*a*) Para Sb se difundindo em Ag a 20°C, quantos anos levaria para $(\Delta x)_{mq}$ alcançar 1 cm? Veja a Seção 15.4 para o valor de D. (*b*) Repita (*a*) para Al se difundindo em Cu a 20°C.

15.21 Calcule $(\Delta x)_{mq}$ para uma molécula de sacarose em uma solução aquosa diluída a 25°C para os tempos de (*a*) 1 min; (*b*) 1 h, (*c*) 1 dia (veja a Seção 15.4 pra o valor de D).

15.22 Se r é o deslocamento líquido de uma molécula se difundindo no tempo t, mostre que $r_{mq} = (6Dt)^{1/2}$.

15.23 Medidas feitas por Perrin sobre partículas esféricas de gamboge (uma goma resinosa obtida de árvores nativas do Camboja), com raio médio de $2{,}1 \times 10^{-5}$ cm suspensas em água a 17°C (para a qual $\eta = 0{,}011$ P), forneceram $10^4(\Delta x)_{mq}$ como sendo 7,1, 10,6 e 11,3 cm para intervalos de tempo de 30, 60 e 90 s, respectivamente. Calcule valores do número de Avogadro a partir desses dados.

15.24 Admita que os seguintes valores de Δx (em μm) foram encontrados em medidads feitas em intervalos de tempo iguais sobre partículas realizando movimento browniano: −5,3, +3,4, −1,9, −0,4, +0,5, +3,1, −0,2, −3,5, +1,4, +0,3, −1,0, +2,6. Calcule $\langle\Delta x\rangle$ e $(\Delta x)_{mq}$.

15.25 Use (15.26) para calcular D_{jj} para o O_2 a 0°C e (*a*) 1,00 atm; (*b*) 10,0 atm. P valor experimental a 0°C e 1 atm é 0,19 cm^2/s.

15.26 (*a*) Para obter uma equação teórica para o coeficiente de autodifusão D_{jj} de um líquido puro, admita que o volume de líquido pode ser dividido em células cúbicas, cada uma da células tendo um comprimento de aresta de $2r_j$ e contendo uma molécula esférica j de raio r_j. Se $V_{m,j}$ é o volume molar do líquido j, mostre que $r_j = \frac{1}{2}(V_{m,j}/N_A)^{1/3}$, de modo que (15.38) se transforma em $D_{jj} \approx (kT/2\pi\eta_j)(N_A/V_{m,j})^{1/3}$, uma equação devida a Li e Chang. Essa equação dá D_{jj} com erros de normalmente 10%. (*b*) Calcule D_{jj} para a água a 25°C e 1 atm ($\eta = 0{,}89$ cP) e compare com o valor experimental $2{,}4 \times 10^{-5}$ cm^2/s.

15.27 Calcule D_{iB}^{∞} para o N_2 em água a 25°C e 1 atm; considere os dados da Seção 15.3. O valor experimental é $1{,}6 \times 10^{-5}$ cm^2/s.

15.28 (*a*) Verifique que a teoria rigorosa prediz para um gás de esferas rígidas que $D_{jj} = 6\eta/5\rho$. (*b*) Para o Ne a 0°C e 1 atm, $\eta = 2.97 \times 10^{-4}$ P. Preveja D_{jj} a 0°C e 1,00 atm. O valor experimental é 0,44 cm^2/s.

15.29 Calcule D_{iB} para a hemoglobina em água a 25°C (η = 0,89 cP), dado que V_m = 48000 cm³/mol para a hemoglobina. Admita que as moléculas são esféricas e calcule o volume de uma molécula como V_m/N_A. O valor experimental é 7×10^{-7} cm²/s.

15.30 (*a*) Verifique que a Eq. (15.33) pode ser escrita como $xF_x(t) - \frac{1}{2}fd(x^2)/dt = \frac{1}{2}md^2(x^2)/dt^2 - m(dx/dt)^2$. (*b*) Tome a média da equação em (*a*) para muitas partículas coloidais, observando que $\langle xF_x\rangle = 0$, porque F_x e x variam independentemente uma da outra e cada uma delas é igualmente provável que seja positiva ou negativa. Mostre que $\langle m(dx/dt)^2\rangle = 2\langle\varepsilon_x\rangle = kT$, sendo $\langle\varepsilon_x\rangle$ a energia cinética média da partícula na direção x, e onde se admitiu que $\langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{2}kT$. (*c*) Mostre que $m\, ds/dt + fs = 2kT$, sendo $s \equiv d\langle x^2\rangle/dt$. (*d*) Mostre que a integração da equação em (*c*) dá $2kT - fs = e^{-fc/m}e^{-ft/m}$, em que c é uma constante de integração. A exponencial $e^{-ft/m}$ é praticamente zero para um valor de t que não seja infinitesimal (veja parte *e*); assim, $s \equiv dx^2/dt = 2kT/f$. Mostre que essa equação, quando é integrada, dá (15.34) se considerarmos $x = 0$ em $t = 0$. (*e*) Em (*d*), consideramos $e^{-ft/m}$ igual a 0. Para uma partícula coloidal esférica de raio 10^{-5} cm e massa específica 3 g/cm³ sofrendo movimento browniano em água na temperatura ambiente (η = 0,01 P), calcule $e^{-ft/m}$ para t = 1 s.

15.31 Considere a difusão das substâncias A e B, a T e P constantes, em solução, com base na suposição de que $\Delta V = 0$ para a mistura de todas as soluções de A e B. Como $\Delta V_{mix} = 0$, os volumes parciais molares $\bar{V}_A$ e $\bar{V}_B$ são constantes. A partir de (9.14), a variação de volume no tempo dt na solução em um dos lados de um plano através do qual está ocorrendo difusão é dada por $dV = \bar{V}_A\, dn_A + \bar{V}_B\, dn_B$, em que dn_A e dn_B são os números de mols passando através desse plano no tempo dt. (*a*) Resolva as equações dadas por (15.30) para dn_A e dn_B, e substitua os resultados em $dV = 0$ para mostrar que $D_{AB}\bar{V}_A(dc_A/dx) + D_{BA}\bar{V}_B(dc_B/dx) = 0$. (*b*) Use (9.16) para obter $c_AV_A + c_B\bar{V}_B = 1$. Derive essa equação em relação a x e combine o resultado com o de (*a*) para mostrar que $D_{AB} = D_{BA}$.

15.32 "Deduza" a equação de Einstein-Smoluchowski $(\Delta x)_{mq} = (2Dt)^{1/2}$ como se segue. Considere três planos L, M e R (para as regiões esquerda, centro e direita) perpendiculares ao eixo x e separados por uma distância $(\Delta x)_{mq}$ entre L e M e entre M e R, em que $(\Delta x)_{mq}$ é para o tempo t. Dado que o gradiente de concentração dc/dx seja constante e dado que c_L e c_R sejam as concentrações médias das espécies se difundindo nas regiões entre L e M e entre M e R, respectivamente. Todas as moléculas das espécies se difundindo entre L e M estão a uma distância $(\Delta x)_{mq}$ de M e são, portanto, capazes de cruzá-lo no tempo t. Entretanto, metade dessas moléculas tem um Δx positivo e metade tem um Δx negativo, de modo que somente metade dessas moléculas cruza M no tempo t. Semelhantemente para as moléculas entre M e R. Mostre que a velocidade líquida do escoamento das espécies se difundindo para a direita através do plano M é

$$dn/dt = \Delta n/\Delta t = \tfrac{1}{2}(c_L - c_R)\mathscr{A}(\Delta x)_{mq}/t$$

em que $\mathscr{A}$ é a area de M. Mostre que o gradiente de concentração em M é $dc/dx = (c_R - c_L)/(\Delta x)_{mq}$. Substitua essas duas expressões na lei de Fick (15.30) e obtenha $(\Delta x)_{mq} = (2Dt)^{1/2}$.

15.33 Para a hemoglobina humana em água, a 20°C, determine $\bar{v}^\infty$ = 0,749 cm³/g, $D^\infty = 6{,}9 \times 10^{-7}$ cm²/s e $s^\infty = 4{,}47 \times 10^{-13}$ s. A massa específica da água, a 20°C, é 0,998 g/cm³. Calcule a massa molecular da hemoglobina humana.

15.34 (*a*) A difusão de um soluto inicialmente localizado no plano $x = 0$ (Fig. 15.17) pode ser simulada na planilha eletrônica Excel da seguinte maneira. Preencha as células C3, D3, ..., GT3, GU3 com os inteiros −100, −99, ..., 99, 100 através de um método eficiente. Coloque zero nas células da linha 5 C5, D5, ..., GU5 e então mude a entrada de CY5 para 10000. Imagine o eixo x dividido em pequenos intervalos, cada um deles com a mesma largura. A entrada da linha 3 dá a distância (em unidades arbitrárias) de cada intervalo a partir da origem em CY3. Os números da linha 5 dão o número de moléculas inicialmente presentes em cada intervalo. Suponha que a difusão aleatória durante cada pequeno intervalo de tempo δt provoque o deslocamento de um terço das moléculas no i-ésimo intervalo do eixo x para o intervalo $i - 1$, um terço permanece no intervalo i, e um terço se move para o intervalo $i + 1$. Entre com a fórmula `=(B5+C5+D5)/3` na célula C6. Selecione C6 e clique em Copiar no menu Editar. A partir do menu Editar escolha Ir para; então, na janela que é aberta, entre com `C6: GU1005` e clique OK. Isto seleciona o bloco retangular de células de C6 até GU1005. A partir do menu Editar, escolha Colar e clique OK. [No Excel 2007, os ícones Copiar e Colar são encontrados na aba INÍCIO (Área de Trabalho) e Ir Para é encontrado clicando-se em Localizar na aba INÍCIO e, então, clicando em Ir para.] Examine algumas das fórmulas no bloco C6 até GU1005 e convença a você mesmo que cada entrada de célula é um terço da soma das entradas das três células na linha anterior que estão o mais próximo possível da célula em questão. Assim, cada linha sucessiva dá a distribuição de moléculas depois de um intervalo de tempo adicional. Para eliminar a chatice das casas decimais, selecione todas as células, escolha células no menu Formatar, clique em Número, clique na categoria Número, e mude o número de casas decimais para zero. (No Excel 2007, na aba INÍCIO clique no símbolo da caixa de diálogo à direita de Número, clique Número na janela de Categoria, e entre 0 como o número de casas decimais.) Depois de preparar a planilha, faça um gráfico de barra dos dados na linha 1005. (*b*) Use a planilha para calcular $\langle(\Delta x)^2\rangle$ depois de 10, 100 e 1000 intervalos de tempo usando $\langle s^2\rangle = \Sigma_s\,(n_s s^2/N)$, a equação depois de (14.39). (*c*) Como a relação $\langle(\Delta x)^2\rangle \propto t$ é obedecida? (*d*) Se cada intervalo de tempo da planilha é de 1 s e cada intervalo do eixo x é de 10^{-6} cm, calcule o coeficiente de difusão D usando $\langle(\Delta x)^2\rangle$ depois de 1000 intervalos de tempo. (*e*) Suponha que admitimos que depois de cada intervalo de tempo, 40% das moléculas permanecem no mesmo intervalo de x, 25% se movem para um intervalo à esquerda, 5% se movem dois intervalos à esquerda, 25% se movem um intervalo à direita, e 5% se movem dois intervalos à direita. Revise a planilha de acordo com essa regra e repita todo o procedimentos de cálculo.

Seção 15.5

15.35 Para uma corrente de 1,0 A em um fio metálico com 0,02 cm² de área de seção reta, quantos elétrons passam através da seção reta em 1,0 s?

15.36 Calcule a resistência a 20°C de um fio de cobre com 250 cm de comprimento de 0,0400 cm² de área da seção reta, sabendo que a resistividade do Cu a 20°C é igual a $1{,}67 \times 10^{-6}$ Ω cm.

15.37 Calcule a corrente em um resistor de 100 Ω quando a diferença de potencial entre as suas extremidades é de 25 V.

15.38 Em um experimento de eletrólise, uma corrente de 0,10 A flui através de uma solução de condutividade $\kappa = 0{,}010\ \Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ e área de seção transversal de 10 cm². Determine o campo elétrico na solução.

Seção 15.6

15.39 Verdadeiro ou falso? (*a*) Λ_m para um eletrólito forte em água diminui quando a concentração do eletrólito aumenta. (*b*) Em concentrações baixas, κ para um eletrólito forte em água aumenta quando a concentração do eletrólito aumenta. (*c*) A κ de um eletrólito forte em água sempre aumenta quando a concentração do eletrólito aumenta. (*d*) Para um ácido fraco HX, $\Lambda_m^\infty = \lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty$. (*e*) Para NaCl(*aq*), $\Lambda_m^\infty = \lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty$.

15.40 Calcule a massa de Cu depositado em 30,0 min a partir de uma solução de $CuSO_4$ por uma corrente de 2,00 A.

15.41 As seguintes resistências são observadas a 25°C em uma célula de condutividade preenchida com várias soluções: 411,82 Ω para uma solução de KCl 0,741913% em massa; 10,875 kΩ para uma solução de MCl_2 0,001000 mol/dm³; 368,0 kΩ para água deionizada usada para preparar as soluções. Sabe-se que condutividade de uma solução de KCl 0,741913% em massa é igual a 0,012856 Ω^{-1} cm^{-1} a 25°C (o ohm nesse caso é o U.S. international ohm, que é uma unidade obsoleta igual a 1,000495 Ω). Calcule (*a*) a constante da célula; (*b*) a κ do MCl_2 em uma solução aquosa 10^{-3} mol/dm³; (*c*) Λ_m do MCl_2 nessa solução; (d) Λ_{eq} do MCl_2 nessa solução.

15.42 Para uma solução aquosa de $SrCl_2$ 5,000 mmol/dm³, a 25°C, a condutividade é 0,1242 S m^{-1} (em que S quer dizer siemens). Para o $SrCl_2$ nessa solução, calcule (*a*) Λ_m; (*b*) Λ_{eq}.

15.43 O método da fronteira móvel foi aplicado a uma solução aquosa de NaCl 0,02000 mol/dm³, a 25°C, em contato com uma solução de $CdCl_2$. Para uma corrente mantida constante em 1,600 mA, Longsworth observou que a fronteira se movia de 10,00 cm em 3453 s em um tubo de área de seção reta de 0,1115 cm². A condutividade dessa solução de NaCl a 25°C é $2{,}313 \times 10^{-3}$ Ω^{-1} cm^{-1}. Calcule $u(Na^+)$ e $t(Na^+)$ nessa solução.

15.44 (*a*) Mostre que o número de transporte t_B pode ser calculado a partir de dados provenientes de um experimento de fronteira móvel considerando-se

$$t_B = |z_B| F c_B \mathscr{A} x / Q$$

sendo Q a carga que flui quando a fronteira se move de uma distância x. (*b*) O método da fronteira móvel foi aplicado a uma solução aquosa de $GdCl_3$ 33,27 mmol/dm³, a 25°C, usando LiCl como a segunda solução. Para uma corrente constante de 5,594 mA, levou 4406 s para a fronteira se deslocar entre duas marcas no tubo; sabia-se que o volume entre essas marcas era de 1,111 cm³. Determine os números de transporte do cátion e do ânion nessa solução de $GdCl_3$.

15.45 Uma solução aquosa de KCl 0,14941% em massa, a 25°C, foi eletrolizada em uma célula de Hittorf usando-se dois eletrodos de Ag-AgCl. A reação no catodo foi AgCl(*s*) + e^- → Ag(*s*) + Cl^-(*aq*); a reação do anodo foi o inverso da reação do catodo. Depois do experimento, foi encontrado que 160,24 mg da Ag tinham se depositado em um coulômetro conectado em série com a célula de Hittorf, e que o compartimento catódico continha 120,99 g de solução que era 0,19404% de KCl em massa. Calcule t_+ e t_- na solução de KCl empregada neste experimento. Despreze o transporte de água pelos íons. (*Sugestão:* Considere o fato de que a massa de água no catodo permanece constante.)

15.46 (*a*) Os seguintes valores de Λ_m^∞ em Ω^{-1} cm² mol^{-1} são encontrados, a 25°C, para soluções em que o solvente é o metanol: KNO_3, 114,5; KCl, 105,0; LiCl, 90,9. Usando somente esses dados, calcule Λ_m^∞ para o $LiNO_3$ em CH_3OH, a 25°C. (*b*) Os seguintes valores de Λ_m^∞ em Ω^{-1} cm² mol^{-1} são encontrados, a 25°C, para soluções aquosas: HCl, 426; NaCl, 126; $NaC_2H_3O_2$, 91. Considerando somente esses dados, calcule $\lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty$ para o $HC_2H_3O_2$ em água a 25°C.

15.47 Para determinar Λ_m^∞ em um dado solvente, necessitamos somente do número de transporte exato no solvente. Para o solvente CH_3OH, a 25°C, o número de transporte do cátion t_+^∞ no NaCl foi encontrado como 0,463. Os valores observados de Λ_m^∞ em Ω^{-1} cm² mol^{-1} em CH_3OH, a 25°C, são 96,9 para o NaCl; 106,4 para o $NaNO_3$; 100,2 para o $LiNO_3$; 107,0 para o NaCNS; 192 para o HCl; 244 para o $Ca(CNS)_2$. Determine Λ_m^∞ em CH_3OH, a 25°C, para o Na^+, Cl^-, NO_3^-, Li^+, CNS^-, H^+ e Ca^{2+}.

15.48 Para o ClO_4^- em água, a 25°C, $\Lambda_m^\infty = 67{,}2$ Ω^{-1} cm² mol^{-1}. (*a*) Calcule $u^\infty(ClO_4^-)$ em água a 25°C. (*b*) Calcule a velocidade de arraste em água $v^\infty(ClO_4^-)$, a 25°C, em um campo de 24 V/cm. (*c*) Calcule o raio do íon perclorato hidratado.

15.49 A partir de dados de λ_m^∞ tabulados na Seção 15.6, calcule Λ_m^∞ para os seguintes eletrólitos em água, a 25°C: (a) NH_4NO_3; (*b*) $(NH_4)_2SO_4$; (*c*) $MgSO_4$; (*d*) $Ca(OH)_2$.

15.50 Use dados de λ_m^∞ da Seção 15.6 para calcular $t^\infty(Mg^{2+})$ e $t^\infty(NO_3^-)$ para o $Mg(NO_3)_2(aq)$ a 25°C.

15.51 Para o $Na_2SO_4(aq)$, a 25°C e 1 atm, $\Lambda_m^\infty = 259{,}8$ Ω^{-1} cm² mol^{-1} e $t_+^\infty = 0{,}386$. Considerando esses números, determine λ_m^∞ do $Na^+(aq)$ e do $SO_4^{2-}(aq)$, a 25°C e 1 atm.

15.52 Uma solução muito diluída de $AgNO_3(aq)$ é eletrolizada usando-se eletrodos inertes, e 1,00 mmol de Ag é depositado. Empregue dados de diluição infinita da Seção 15.6 para calcular o número de mols de NO_3^- (*aq*) que cruzam o plano médio entre os eletrodos durante a eletrólise.

15.53 A carga do Mg^{2+} é o dobro da do Na^+, e a partir da Eq. (15.70) poderíamos, portanto, esperar que o $Mg^{2+}(aq)$ teria um u^∞ muito maior que a do $Na^+(aq)$. Na realidade esses íons têm mobilidades muito próximas. Explique por quê.

15.54 (*a*) Qual das seguintes grandezas tem que ser igual para o $CaCl_2(aq)$ e para o NaCl(*aq*) na mesma temperatura e na mesma pressão: $\lambda_m^\infty(Cl^-)$, $t^\infty(Cl^-)$, $u^\infty(Cl^-)$? (*b*) O $u(Cl^-)$ tem que ser o mesmo para as soluções 1,00 mol/dm³ de NaCl e KC1 nas mesmas T e P?

15.55 Para uma solução de NaCl(*aq*), qual das seguintes grandezas tenderá a zero quando a concentração de NaCl tende a zero? Admita que a contribuição do solvente para a condutividade foi subtraída. (*a*) Λ_m; (*b*) κ; (*c*) $\lambda_m(Na^+)$; (*d*) $t(Na^+)$.

15.56 (*a*) Considere (15.70) para mostrar que

$$\frac{d \ln \lambda_m^\infty}{dT} \approx -\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT}$$

(*b*) Viscosidades da água a 1 atm e 24°C, 25°C e 26°C são as seguintes: 0,9111, 0,8904 e 0,8705 cP, respectivamente. Aproxime $d\eta/dT$ por $\Delta\eta/\Delta T$ e mostre que a equação em (*a*) prediz que $d \ln \lambda_m^\infty/dT \approx 0{,}023$ K^{-1} para todos os íons em água a 25°C. Os valores experimentais para essa grandeza variam normalmente de 0,018 a 0,022 K^{-1}. (*c*) Calcule λ_m^∞ para o $NO_3^-(aq)$ a 35°C e 1 atm a partir do valor tabelado a 25°C.

15.57 (*a*) Use a equação de Onsager para calcular Λ_m e κ para uma solução aquosa de KNO_3 0,00200 mol/dm³, a 25°C e 1 atm. (*b*) De-

termine a resistência dessa solução em uma célula de condutividade com eletrodos de área igual a 1,00 cm^2 separados por 10,0 cm.

15.58 A condutividade da água pura a 25°C e 1 atm é $5{,}4_7 \times 10^{-8}$ Ω^{-1} cm^{-1}. [H. C. Duecker e W. Haller, *J. Phys. Chem.*, **66,** 225 (1962).] Aplique (15.90) para determinar K_c para a ionização da água a 25°C.

15.59 A condutividade de uma solução aquosa saturada de $CaSO_4$, a 25°C, é $2{,}21 \times 10^{-3}$ Ω^{-1} cm^{-1}. (*a*) Use (15.90) para determinar K_{ps} para o $CaSO_4$ em água a 25°C. (*b*) A existência de pares iônicos de $CaSO_4$ na solução causam erro no resultado do item (*a*)?

15.60 A condutividade de uma solução aquosa 0,001028 mol/dm^3de $HC_2H_3O_2$ a 25°C é $4{,}95 \times 10^{-5}$ Ω^{-1} cm^{-1}. Use (15.90) para determinar K_c pra a ionização do ácido acético em água a 25°C.

15.61 A condutividade de uma solução aquosa $2{,}500 \times 10^{-4}$ mol/dm^3 de $MgSO_4$ a 25°C é $6{,}156 \times 10^{-5}$ Ω^{-1} cm^{-1}. Considere (15.90) para calcular K_c para a reação de formação de par de íons $Mg^{2+}(aq)$ + $SO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons MgSO_4(aq)$ a 25°C.

15.62 Verifique que, se o termo de correção $S(c_+/c°)^{1/2}$ é omitido de (15.90), o grau de dissociação do ácido fraco HX é dado por $\alpha \approx \Lambda_m/(\lambda_{m,+}^{\infty} + \lambda_{m,-}^{\infty})$, uma equação devido a Arrhenius.

15.63 Determine Λ_m^{∞} para o $SrCl_2$ em água a 25°C a partir dos seguintes dados sobre soluções aquosas de $SrCl_2$ a 25°C.

$c/(mmol/dm^3)$	0,25	0,50	2,50
$\Lambda_m/(\Omega^{-1}\ cm^2/mol)$	263,8	260,7	248,5

Generalidades

15.64 Para o íon $Mg^{2+}(aq)$ a 25°C, calcule as distâncias mq percorridas na direção x em 1 s e em 10 s devido ao movimento térmico aleatório.

15.65 Diga se cada uma das propriedades vistas a seguir aumenta ou diminui quando as atrações intermoleculares aumentam: (*a*) viscosidade de um líquido; (*b*) tensão superficial de um líquido; (*c*) ponto de ebulição normal; (*d*) calor de vaporização molar; (*e*) temperatura crítica; (*f*) o parâmetro *a* de van der Waals.

15.66 Conforme assinalado, as propriedades de transporte obedecem à equação $(1/\mathscr{A})(dW/dt) = -L(dB/dt)$. Para cada uma das quatro propriedades estudadas neste capítulo, dê os símbolos e as unidades SI para W, L e B.

BIBLIOGRAFIA

Adamson, A. W., and A. P. Gast: *The Physical Chemistry of Surfaces,* 6th ed., Wiley, 1997.
Allcock, H. R., and F. W. Lampe: *Contemporary Polymer Chemistry,* 2d ed., Prentice-Hall, 1990.
Andrews, F. C.: *Equilibrium Statistical Mechanics,* 2d ed., Wiley, 1975.
Andrews, F. C.: *Thermodynamics,* Wiley-Interscience, 1971.
Atkins, P. W., and R. S. Friedman: *Molecular Quantum Mechanics,* 4th ed., Oxford, 2005.
Aveyard, R., and D. A. Haydon: *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry,* Cambridge, 1973.

Bamford, C. H., and C. F. H. Tipper (eds.): *Comprehensive Chemical Kinetics,* vols. 1–41, Elsevier, 1969–2005.
Bates, R. G.: *Determination of* pH, 2d ed., Wiley-Interscience, 1973.
Becker, E. D.: *High-Resolution NMR,* 3d ed., Academic, 1999.
Bernasconi, C. F. (ed.): *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions,* pts. 1 and 2, 4th ed. [vol. 6 of A. Weissberger (ed.), *Techniques of Chemistry*], Wiley, 1986.
Billmeyer, F. W.: *Textbook of Polymer Science,* 3d ed., Wiley, 1984.
Bird, R. B., W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot: *Transport Phenomena,* Wiley, 1960.
Bockris, J. O.'M., and A. K. Reddy: *Modern Electrochemistry,* Plenum, 1970; 2d ed., vol. 1, Perseus, 1998.
Bovey, F. A.: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,* 2d ed., Academic, 1988.
Brand, J. C. D., J. C. Speakman, and J. K. Tyler: *Molecular Structure,* 2d ed., Halsted, 1975.
Buerger, M. J.: *Contemporary Crystallography,* McGraw-Hill, 1970.

Campbell, I. D., and R. A. Dwek: *Biological Spectroscopy,* Benjamin/Cummings, 1984.
Chang, R.: *Basic Principles of Spectroscopy,* McGraw-Hill, 1971.
Chapra, S. C., and R. P. Canale: *Numerical Methods for Engineers,* 3d ed., McGraw-Hill, 1998.
Cotton, F. A.: *Chemical Applications of Group Theory,* 3rd ed., Wiley, 1990.
Cramer, C. J.: *Essentials of Computational Chemistry,* 2d ed., Wiley, 2004.

Davidson, N. R.: *Statistical Mechanics,* McGraw-Hill, 1962.
Davies, C. W.: *Ion Association,* Butterworth, 1962.
Debenedetti, P. G.: *Metastable Liquids,* Princeton, 1997.
Defay, R., I. Prigogine, A. Bellemans, and D. H. Everett: *Surface Tension and Adsorption,* Wiley, 1966.
de Heer, J.: *Phenomenological Thermodynamics with Applications to Chemistry,* Prentice-Hall, 1986.
DeKock, R. L., and H. B. Gray: *Chemical Bonding and Structure,* Benjamin/Cummings, 1980.
Denbigh, K.: *The Principles of Chemical Equilibrium,* 4th ed., Cambridge, 1981.
Dickerson, R. E.: *Molecular Thermodynamics,* Benjamin/Cummings, 1969.
Domenicano, A., and I. Hargittai: *Accurate Molecular Structures,* Oxford, 1992.

Espenson, J. H.: *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms,* 2d ed., McGraw-Hill, 1995.
Eyring, H., D. Henderson, and W. Jost (eds.): *Physical Chemistry: An Advanced Treatise,* Academic, 1967–1975.

Forst, W.: *Theory of Unimolecular Reactions,* Academic, 1973.
Franks, F. (ed.): *Water: A Comprehensive Treatise,* vols. 1–7, Plenum, 1972–1982.
Friebolin, H.: *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy,* 4th ed., Wiley, 2005.

Gardiner, W. C.: *Rates and Mechanisms of Chemical Reactions,* Benjamin, 1969.
Gasser, R. P. H.: *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals,* Oxford, 1985.
Glusker, J. P., and K. N. Trueblood: *Crystal Structure Analysis,* 2d ed., Oxford, 1985.
Gordy, W.: *Theory and Applications of Electron Spin Resonance,* Wiley, 1979.
Gordy, W., and R. L. Cook: *Microwave Molecular Spectra,* 3d ed., Wiley-Interscience, 1984.
Graybeal, J. D.: *Molecular Spectroscopy,* McGraw-Hill, 1988.
Guggenheim, E. A.: *Thermodynamics,* 5th ed., North-Holland, 1967.
Günther, H.: *NMR Spectroscopy,* 2d ed., Wiley, 1995.

Haase, R., and H. Schönert: *Solid–Liquid Equilibrium,* Pergamon, 1969.
Hague, D. N.: *Fast Reactions,* Wiley-Interscience, 1971.
Halliday, D., and R. Resnick: *Physics,* 3d ed., Wiley, 1978.
Hanna, M. W.: *Quantum Mechanics in Chemistry,* 3d ed., Benjamin-Cummings, 1981.
Harmony, M. D.: *Introduction to Molecular Energies and Spectra,* Holt, Rinehart and Winston, 1972.
Hehre, W. J., L. Radom, P. v. R. Schleyer, and J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory,* Wiley, 1986.
Herzberg, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure,* vols. 1–3, Van Nostrand Reinhold, 1950, 1945, 1966.
Hill, T. L.: *An Introduction to Statistical Thermodynamics,* Addison-Wesley, 1960.
Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss, and R. B. Bird: *The Molecular Theory of Gases and Liquids,* Wiley, 1954.
Holbrook, K. A., M. J. Pilling, and S. H. Robertson: *Unimolecular Reactions,* 2d ed., Wiley, 1996.
Hollas, J. M.: *Modern Spectroscopy,* 4th ed., Wiley, 2004.

Ives, D. J. G., and G. J. Janz (eds.): *Reference Electrodes,* Academic, 1961.

Jackson, E. A.: *Equilibrium Statistical Mechanics,* Prentice-Hall, 1968.
Jensen, F.: *An Introduction to Computational Chemistry,* 2d ed., Wiley, 2007.

Karplus, M., and R. N. Porter: *Atoms and Molecules,* Benjamin, 1970.
Kauzmann, W.: *Kinetic Theory of Gases,* Benjamin, 1966.
Kennard, E. H.: *Kinetic Theory of Gases,* McGraw-Hill, 1938.
Kestin, J.: *A Course in Thermodynamics,* vols. I and II, Blaisdell, 1966, 1968.
Kestin, J., and J. R. Dorfman: *A Course in Statistical Thermodynamics,* Academic, 1971.
Kirkwood, J. G., and I. Oppenheim: *Chemical Thermodynamics,* McGraw-Hill, 1961.
Kittel, C.: *Introduction to Solid State Physics,* 8th ed., Wiley, 2005.
Knox, J. H.: *Molecular Thermodynamics,* Wiley-Interscience, 1978.

Laidler, K. J.: *Theories of Chemical Reaction Rates,* McGraw-Hill, 1969.
Laidler, K. J.: *Chemical Kinetics,* 3d ed., Harper and Row, 1987.
Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen* (*Numerical Data and Functional Relationships*), 6th ed., Springer-Verlag, 1950–1980; New Series, 1961–.
Leach, A. R.: *Molecular Modelling,* 2d ed., Prentice-Hall, 2001.
Levine, I. N.: *Quantum Chemistry,* 6th ed., Prentice-Hall, 2009.
Levine, R. D., and R. B. Bernstein: *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity,* Oxford, 1987.
Lewis, G. N., and M. Randall, revised by K. S. Pitzer and L. Brewer: *Thermodynamics,* 2d ed., McGraw-Hill, 1961.

Lide, D. R., and H. V. Kehiaian, *Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data,* CRC Press, 1994.
Long, D. A.: *Raman Spectroscopy,* McGraw-Hill, 1977.
Lowe, J. P. and K. Peterson: *Quantum Chemistry,* 3d ed., Elsevier Academic, 2006.

McClelland, B. J.: *Statistical Thermodynamics,* Chapman and Hall, 1973.
McGlashan, M. L.: *Chemical Thermodynamics,* Academic, 1980.
McQuarrie, D. A.: *Statistical Thermodynamics,* Harper and Row, 1973.
McQuarrie, D. A.: *Quantum Chemistry,* University Science Books, 1983.
Mandl, F.: *Statistical Physics,* 2d ed., Wiley, 1988.
Mann, B. E., and J. W. Akitt: *NMR and Chemistry,* 4th ed., Stanley Thornes, 2000.
Moore, J. W., and R. G. Pearson: *Kinetics and Mechanism,* 3d ed., Wiley-Interscience, 1981.
Münster, A.: *Classical Thermodynamics,* Wiley-Interscience, 1970.

Nicholas, J. E.: *Chemical Kinetics,* Wiley, 1976.

Park, D.: *Introduction to the Quantum Theory,* 3d ed., McGraw-Hill, 1992.
Parr, R. G., and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules,* Oxford, 1989.
Pitzer, K. S. (ed.): *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions,* CRC Press, 1991.
Pitzer, K. S.: *Thermodynamics,* 3d ed., McGraw-Hill, 1994.
Poling, B. E., J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell: *The Properties of Gases and Liquids,* 5th ed., McGraw-Hill, 2001.
Present, R. D.: *Kinetic Theory of Gases,* McGraw-Hill, 1958.
Press, W. H., et al.: *Numerical Recipes in FORTRAN,* 2d ed., Cambridge, 1993.
Prigogine, I., and R. Defay: *Chemical Thermodynamics,* Longmans Green, 1954.

Quinn, T. J.: *Temperature,* 2d ed., Academic, 1990.

Ratner, M. A. and G. C. Schatz, *Introduction to Quantum Mechanics in Chemistry,* Prentice-Hall, 2001.
Reed, T. R., and K. E. Gubbins: *Applied Statistical Mechanics,* McGraw-Hill, 1973.
Reynolds, W. C., and H. C. Perkins: *Engineering Thermodynamics,* McGraw-Hill, 1977.
Ricci, J. E.: *The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium,* Dover, 1966.
Robinson, R. A., and R. H. Stokes: *Electrolyte Solutions,* 2d ed., Butterworth, 1959.
Rosenberg, R. M., and I. M. Klotz: *Chemical Thermodynamics,* 6th ed., Wiley, 2000.
Rossiter, B. W., J. F. Hamilton, and R. C. Baetzold: *Physical Methods of Chemistry,* vols. I–X, 2d ed., Wiley, 1986–1993.
Rowlinson, J. S., and F. L. Swinton: *Liquids and Liquid Mixtures,* 3d ed., Butterworth, 1982.

Sands, D. E.: *Introduction to Crystallography,* Benjamin, 1969; Dover, 1993.
Schonland, D. S.: *Molecular Symmetry,* Van Nostrand Reinhold, 1965.
Shoemaker, D. P., C. W. Garland, and J. W. Nibler: *Experiments in Physical Chemistry,* 6th ed., McGraw-Hill, 1995.
Sokolnikoff, I. S., and R. M. Redheffer: *Mathematics of Physics and Modern Engineering,* 2d ed., McGraw-Hill, 1966.
Somorjai, G. A.: *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis,* Wiley, 1994.
Steinfeld, J. I., J. S. Francisco, and W. L. Hase: *Chemical Kinetics and Dynamics,* 2d ed., Prentice-Hall, 1998.
Straughan, B. P., and S. Walker (eds.): *Spectroscopy,* vols. 1–3, 2d ed., Chapman and Hall, 1976.
Sugden, T. M., and C. N. Kenney: *Microwave Spectroscopy of Gases,* Van Nostrand, 1965.

Tabor, D.: *Gases, Liquids, and Solids,* 3d ed., Cambridge, 1991.
Tester, J., and M. Modell: *Thermodynamics and Its Applications,* 3d ed., Prentice-Hall, 1997.

Van Ness, H. C., and M. M. Abbott: *Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions,* McGraw-Hill, 1982.
Van Wylen, G. S., R. E. Sonntag, and C. Borgnakke: *Fundamentals of Classical Thermodynamics,* 4th ed., Wiley, 1993.

Wayne, R. P.: *Principles and Applications of Photochemistry,* Oxford, 1988.
Weston, R., and H. Schwarz: *Chemical Kinetics,* Prentice-Hall, 1972.
Wilkinson, F.: *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms,* Van Nostrand Reinhold, 1980.

Young, D. A.: *Phase Diagrams of the Elements,* University of California, 1991.

Zemansky, M. W., and R. H. Dittman: *Heat and Thermodynamics,* 6th ed., McGraw-Hill, 1981.

APÊNDICE

Propriedades Termodinâmicas no Estado-Padrão a 25°C e 1 Bar[a]

Substância	$\Delta_f H^\circ_{298}$ kJ mol^{-1}	$\Delta_f G^\circ_{298}$ kJ mol^{-1}	$S^\circ_{m,298}$ J mol^{-1} K^{-1}	$C^\circ_{P,m,298}$ J mol^{-1} K^{-1}
$Ag^+(aq)$	105,56	77,09	72,8	
$Br(g)$	111,884	82,396	175,022	20,786
$Br^-(aq)$	−121,55	−103,97	82,4	−141,8
$Br_2(l)$	0	0	152,231	75,689
$Br_2(g)$	30,907	3,110	245,463	36,02
C(grafita)	0	0	5,740	8,527
C(diamante)	1,897	2,900	2,377	6,115
$C(g)$	716,682	671,257	158,096	20,838
$CF_4(g)$	−925	−879	261,61	61,09
$CH_4(g)$	−74,81	−50,72	186,264	35,309
$CO(g)$	−110,525	−137,168	197,674	29,116
$CO_2(g)$	−393,509	−394,359	213,74	37,11
$CO_3^{2-}(aq)$	−677,14	−527,81	−56,9	
$COF_2(g)$	−634,7	−619,2	258,60	46,82
$C_2H_2(g)$	226,73	209,20	200,94	43,93
$C_2H_4(g)$	52,26	68,15	219,56	43,56
$C_2H_6(g)$	−84,68	−32,82	229,60	52,63
$C_2H_5OH(l)$	−277,69	−174,78	160,7	111,46
$(CH_3)_2O(g)$	−184,05	−112,59	266,38	64,39
$C_3H_8(g)$	−103,85	−23,37	270,02	73,51
$C_6H_6(g)$	82,93	129,7	269,31	81,67
Ciclo-hexeno(g) (C_6H_{10})	−5,36	107,0	310,86	105,02
α-D-Glicose(c) ($C_6H_{12}O_6$)	−1274,4	−910,1	212,1	218,8
Sacarose(c) ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	−2221,7	−1543,8	360,2	425,5
$CH_3(CH_2)_{14}COOH(c)$	−890,8	−314,5	455,2	460,7
$CaCO_3$(calcita)	−1206,92	−1128,79	92,9	81,88
$CaCO_3$(aragonita)	−1207,13	−1127,75	88,7	81,25
$CaO(c)$	−635,09	−604,03	39,75	42,80
$Cl(g)$	121,679	105,680	165,198	21,840
$Cl^-(aq)$	−167,159	−131,228	56,5	−136,4
$Cl_2(g)$	0	0	223,066	33,907
$Cu(c)$	0	0	33,150	24,435
$Cu^{2+}(aq)$	64,77	65,49	−99,6	
$F_2(g)$	0	0	202,78	31,30
$Fe(c)$	0	0	27,28	25,10
$Fe^{3+}(aq)$	−48,5	−4,7	−315,9	
$H(g)$	217,965	203,247	114,713	20,784
$H^+(aq)$	0	0	0	0
$H_2(g)$	0	0	130,684	28,824
$HD(g)$	0,318	−1,464	143,801	29,196
$D_2(g)$	0	0	144,960	29,196
$HBr(g)$	−36,40	−53,45	198,695	29,142
$HCl(g)$	−92,307	−95,299	186,908	29,12
$HF(g)$	−271,1	−273,2	173,779	29,133

Substância	$\Delta_f H^\circ_{298}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_f G^\circ_{298}$ / kJ mol^{-1}	$S^\circ_{m,298}$ / J mol^{-1} K^{-1}	$C^\circ_{P,m,298}$ / J mol^{-1} K^{-1}
$HN_3(g)$	294,1	328,1	238,97	43,68
$H_2O(l)$	−285,830	−237,129	69,91	75,291
$H_2O(g)$	−241,818	−228,572	188,825	33,577
$H_2O_2(l)$	−187,78	−120,35	109,6	89,1
$H_2S(g)$	−20,63	−33,56	205,79	34,23
$K^+(aq)$	−252,38	−283,27	102,5	21,8
$KCl(c)$	−436,747	−409,14	82,59	51,30
$Mg(c)$	0	0	32,68	24,89
$Mg(g)$	147,70	113,10	148,650	20,786
$MgO(c)$	−601,70	−569,44	26,94	37,15
$N(g)$	472,704	455,563	153,298	20,786
$N_2(g)$	0	0	191,61	29,125
$NH_3(g)$	−46,11	−16,45	192,45	35,06
$NH_2CH_2COOH(c)$	−528,10	−368,44	103,51	99,20
$NO(g)$	90,25	86,55	210,761	29,844
$NO_2(g)$	33,18	51,31	240,06	37,20
$NO_3^-(aq)$	−207,36	−111,25	146,4	−86,6
$N_2O_4(g)$	9,16	97,89	304,29	77,28
$Na(g)$	107,32	76,761	153,712	20,786
$Na^+(aq)$	−240,12	−261,905	59,0	46,4
$NaCl(c)$	−411,153	−384,138	72,13	50,50
$O(g)$	249,170	231,731	161,055	21,912
$O_2(g)$	0	0	205,138	29,355
$OH^-(aq)$	−229,994	−157,244	−10,75	−148,5
$PCl_3(g)$	−287,0	−267,8	311,78	71,84
$PCl_5(g)$	−374,9	−305,0	364,58	112,80
$SO_2(g)$	−296,830	−300,194	248,22	39,87
$Si(g)$	455,6	411,3	167,97	22,251
$SiC(\beta$, cúbica)	−65,3	−62,8	16,61	26,86
SiO_2(quartzo)	−910,94	−856,64	41,84	44,43
Sn(cinza)	−2,09	0,13	44,14	25,77
Sn(branco)	0	0	51,55	26,99
$SO_4^{2-}(aq)$	−909,27	−744,53	20,1	−293

[a]Dados obtidos principalmente pela conversão dos valores em D. D. Wagman *et al.*, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, *Natl. Bur. Stand. Tech. Notes* 270-3, 270-4, 270-5, 270-6, 270-7, e 270-8, Washington, 1968–1981. Para os solutos é usado o estado-padrão na escala de molalidade.

Respostas dos Problemas Selecionados

1.1 (*a*) F; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) F; (*e*) F. **1.2** (*a*) Fechado e não isolado. **1.3** (*a*) 3; (*b*) 3. **1.5** (*a*) 19300 kg/m^3. **1.6** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) V; (*d*) V. **1.7** (*a*) 32,0; (*b*) 32,0 u; (*c*) 32,0; (*d*) 32,0 g/mol. **1.8** $x_{HCl} = 0,063$. **1.9** (*a*) $1,99 \times 10^{-23}$ g. **1.11** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) F; (*f*) V. **1.12** (*a*) $5,5 \times 10^6$ cm^3; (*b*) $1,0 \times 10^4$ bar; (*d*) $1,5 \times 10^3$ kg/m^3. **1.13** 652,4 torr. **1.14** (*a*) 33,9 ft; (*b*) 0,995 atm. **1.16** (*a*) 2,44 atm; (*b*) 16%. **1.18** 30,1 g/mol, 30,1. **1.19** 0,767 g/L. **1.20** $82,06_5$ cm^3 atm mol^{-1} K^{-1}. **1.21** $31,0_7$. **1.22** 0,133 mol de N_2, 0,400 de H_2, 1,33 mol de NH_3. **1.25** 1800 kPa. **1.26** (*a*) 17,5 kPa; (*b*) 0,857 para H_2. **1.27** 32,3 cm^3. **1.28** 0,60 mol e 0,40 mol. **1.29** (*a*) $2,5 \times 10^{19}$; (*b*) $3,2 \times 10^{10}$. **1.30** 0,0361 g e 0,619. **1.31** $5,3 \times 10^{21}$ g. **1.32** (*a*) $9,4 \times 10^{-5}$ bar; (*b*) 460 K; (*c*) $1,2 \times 10^3$ bar. **1.33** 0,247. **1.34** (*a*) $P_{N_2} = 0,78$ atm; (*b*) $m_{N_2} = 75$ kg. **1.36** 3. **1.37** (*a*) $6x^2e^{-3x} - 6x^3e^{-3x}$; (*c*) $1/x$; (*d*) $1/(1-x)^2$; (*e*) $1/(x+1) - x/(x+1)^2 = 1/(x+1)^2$; (*f*) $2e^{-2x}/(1 - e^{-2x})$; (*g*) 6 sen $3x$ cos $3x$. **1.41** (*a*) $1 + ax \cos axy$; (*c*) $-(x^2/y^2)e^{x/y}$; (*d*) 0. **1.42** (*a*) nR/P. **1.46** (*b*) 0,00137 atm. **1.47** $2,44 \times 10^4$ cm^3/mol. **1.50** (*a*) 18,233 cm^3/mol; (*b*) 18,15 cm^3/mol. **1.53** $2,6 \times 10^{-4}$ K^{-1}, $4,9 \times 10^{-5}$ atm^{-1}, 5,3 atm/K. **1.55** 23 atm. **1.57** (*a*) 2000 atm. **1.58** (*a*) 25. **1.60** (*a*) $-190/3$; (*b*) 0,693; (*c*) 1/2; (*d*) $-0,2233$. **1.61** (*a*) $-a^{-1} \cos ax + C$. **1.65** (*a*) $x^4/2 + 3e^{5x}/5 + C$. **1.67** (*a*) 1750,62; (*b*) $-458,73$; (*c*) $5,43 \times 10^{-139}$. **1.70** 717,8 K. **1.71** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) F; (*f*) V; (*g*) V; (*h*) V; (*i*) V; (*j*) F.

2.1 (*a*) V; (*b*) F. **2.2** (*a*) J; (*b*) J; (*c*) m^3; (*d*) N; (*e*) m/s; (*f*) kg. **2.3** (*a*) 1 kg m^2 s^{-2}; (*b*) 1 kg m^{-1} s^{-2}; (*c*) 10^{-3} m^3; (*d*) 1 kg m s^{-2}. **2.4** (*a*) 15,2 J; (*c*) 14,0 m/s. **2.5** 1,00 Pa. **2.7** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) F; (*e*) F; (*f*) F; (*g*) F. **2.9** $-18,0$ J. **2.10** (*a*) -304 J. **2.12** (*a*) 0,107 cal/g-°C. **2.13** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) F. **2.21** 18,001°C. **2.23** -200 J. **2.24** (*a*) V; (*b*) F. **2.27** Não. **2.29** (*a*) V; (*b*) V. **2.32** (*a*) U; (*b*) H. **2.33** 15°C. **2.34** (*a*) 246 J/m^3. **2.37** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) V. **2.38** (*a*) 5,48 kJ, $-5,48$ kJ, 0, 0. **2.39** (*a*) 300 K, 0,500 atm; (*b*) 189 K, 0,315 atm. **2.40** (*a*) 0, 98,9 J, 98,9 J, 138,5 J. **2.42** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) F. **2.43** (*a*) Processo; (*b*) propriedade; (*c*) processo; (*d*) processo. **2.44** (*a*) ∞; (*b*) $-\infty$; (*c*) ∞; (*d*) 0. **2.45** (*a*) $q > 0$, $w < 0$, $\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$; (*b*) $q > 0$, $w > 0$, $\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$; (*c*) $q = 0$, $w < 0$, $\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$; (*d*) $\Delta H = 0$, $\Delta U = 0$, $w < 0$, $q > 0$. **2.46** (*a*) $w = 0$, $q = 0$, $\Delta U = 0$. **2.48** (*a*) $q = 1447$ cal, $w = -397$ cal, $\Delta U = 1050$ cal, $\Delta H = 1447$ cal. **2.49** (*a*) 6010 J, 0,165 J, 6010 J, 6010 J; (*b*) 7,55 kJ, $-0,080$ J, 7,55 kJ, 7,55 kJ; (*c*) 40655 J, -3101 J, 37554 J, 40655 J. **2.50** (*a*) 6240 J, 10400 J. **2.53** (*a*) Cinética; (*b*) cinética; (*c*) ambas. **2.59** (*a*) 0,003637 K^{-1}. **2.65** Aumenta. **2.66** (*a*) Intensiva, kg/m^3; (*b*) extensiva, J; (*c*) intensiva, J/mol. **2.71** (*a*) F; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) F; (*f*) F; (*g*) F; (*h*) V; (*i*) F; (*j*) F; (*k*) F; (*l*) V; (*m*) F; (*n*) F; (*o*) F; (*p*) V.

3.1 (*a*) V; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) F. **3.2** (*a*) 74,6%; (*b*) 746 J, 254 J. **3.3** 2830 K. **3.5** (*c*) 15 J. **3.7** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) V; (*e*) V; (*f*) F; (*g*) F; (*h*) F; (*i*) F; (*j*) V; (*k*) V. **3.8** (*a*) 17,9 cal/K; (*b*) $-2,24$ cal/K. **3.9** 4,16 cal/K. **3.10** 160,26 J/K. **3.12** (*a*) 6,66 J/K; (*b*) 14,1 J/K. **3.14** $-2,73$ cal/K. **3.16** (*a*) 32,0°C; (*b*) $-1,59$ cal/K; (*c*) 1,87 cal/K; (*d*) 0,28 cal/K. **3.17** 8,14 J/K. **3.18** $-2,03 \times 10^{-5}$ cal/K. **3.20** (*a*) F; (*b*) F; (*c*) V; (*d*) V; (*e*) V; (*f*) F; (*g*) V; (*h*) F. **3.21** (*a*) positiva; (*b*) positiva; (*c*) zero; (*d*) positiva. **3.24** (*a*) 373,2°M; 199,99°M. **3.27** (*b*) 7. **3.28** (*a*) q; (*b*) V. **3.31** (*a*) Reversível; (*b*) irreversível; (*c*) irreversível. **3.32** (*a*) O de 10 g. **3.38** (*a*) 0; (*c*) 0,008 cal/K. **3.39** (*a*) J/K; (*e*) não tem unidade; (*f*) kg/mol. **3.40** (*c*), (e). **3.41** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) V; (*f*) F.

R3.1 (*a*) Fusão do gelo 0°C e 1 atm. (Outras respostas são possíveis.) (*d*) Impossível. (*f*) Um ciclo de Carnot. **R3.2** (*a*) Calor de fusão do gelo a 0°C; massa específica da água e do gelo a 0°C e 1 atm. (*b*) Calor de fusão do Na no seu ponto de fusão normal: o ponto de fusão normal do Na. **R3.3** 49,1 g/mol. **R3.4** (*a*) F. (*b*) F. (*c*) F. (*d*) V. (*e*) V. (*f*) F. **R3.5** (*a*) kg; (*b*) kg/m^3; (*c*) J mol^{-1} K^{-1}; (*d*) K^{-1}. (*g*) N/m^2 = Pa. **R3.6** $\Delta U = 1,09$ kJ, $\Delta H = 1,82$ kJ, q e w não podem ser calculados. **R3.7** $q = 19,6$ kJ $= \Delta H$, $\Delta S = 69,4$ J/K. **R3.10** $16,1_5$ kg, 0,21 bar, não. **R3.11** (*a*) 0, 0, 0, positiva; (*b*) positivo, positivo, positiva, positiva; (*c*) negativo, positivo, negativa, negativa. **R3.12** $\Delta U/n = (a - R)(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) + c(T_1^{-1} - T_2^{-1})$. **R3.14** positiva, negativa, positiva. **R3.15** (*a*) $P\,dV + V\,dP$; (*b*) $dU + P\,dV + V\,dP$.

4.1 (*a*) V; (*b*) F; (*c*) V; (*d*) F; (*e*) F; (*f*) V. **4.2** (*a*) $\Delta G = 0$, $\Delta A = 0,330$ J. **4.3** (*a*) C_V. **4.6** (*a*) 2040 atm; (*b*) $-0,0221$ K/atm. **4.7** 72 J mol^{-1} K^{-1}. **4.8** (*a*) 150 J mol^{-1} K^{-1}; (*b*) 3,5 J mol^{-1} atm^{-1}; (*c*) 300 J/cm^3; (*d*) 0,50 J mol^{-1} K^{-2}; (*e*) $-0,005$ J mol^{-1} K^{-1} atm^{-1}. **4.18** (*a*) $-1,66 \times 10^{-6}$ cal mol^{-1} K^{-1} atm^{-1}; (*b*) 6,64 cal mol^{-1} K^{-1}. **4.24** (*a*) V; (*b*) V. **4.25** -3220 J, -3220 J. **4.26** (*a*) $\Delta A < 0$, $\Delta G = 0$; (*b*) $\Delta A > 0$; $\Delta G = 0$; (*d*) $\Delta A < 0$, $\Delta G < 0$. **4.28** (*a*) 0; (*b*) -28 cal. **4.29** -840 J, -840 J. **4.31** 302 J. **4.33** $T_{final} = 30,02$°C. **4.35** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) F; (*f*) V; (*g*) F. **4.38** (*a*) F; (*b*) F; (*c*) V; (*d*) F. **4.40** (*a*) Gás; (*b*) nenhuma; (*c*) líquida; (*d*) sólida. **4.42** -5 para o O_2. **4.44** $-0,45$ mol. **4.45** (*a*) Não; (*b*) não; (*c*) não; (*d*) sim; (*e*) sim; (*f*) não. **4.47** (*a*) Todas são zero; (*b*) $\Delta U = 0$. **4.51** (*a*) J. **4.57**(*a*) C_P; (*b*) μ_i^α e μ_i^β. **4.58** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) V; (*f*) V; (*g*) F; (*h*) F; (*i*) V; (*j*) F; (*k*) V; (*l*) F; (*m*) F; (*n*) F; (*o*) F.

5.1 (*a*) F; (*b*) F; (*c*) F. **5.2** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) V. **5.4** (*a*) -638 kJ/mol; (*b*) -1276 kJ/mol; (*c*) 319 kJ/mol. **5.5** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) V. **5.9** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) V; (*e*) F. **5.10** (*a*) $-1124,06$ kJ/mol; (*b*) $-1036,04$ kJ/mol; (*c*) $-956,5$ kJ/mol. **5.11** (*a*) $-2801,6$ kJ/mol, $-2801,6$ kJ/mol; (*b*) 24,755°C. **5.12** 24,755°C. **5.13** (*a*) 12,01 kJ/K; (*b*) -5186 kJ/mol, -5191 kJ/mol. **5.14** $\Delta U°_{298} \approx -29,98$ kJ/mol, $\Delta H°_{298} \approx -20,06$ kJ/mol. **5.15** (*a*) $-3718,5$ J/mol; (*b*) $-3716,7$ J/mol. **5.16** -248 kJ/mol, -239 kJ/mol. **5.17** -558 kJ/mol, -546 kJ/mol. **5.18** $-196\frac{1}{2}$kcal/mol. **5.20** -85 kJ/mol. **5.21** (*b*) $-4,6$ J/mol. **5.22** (*a*) 0; (*b*) 288,2 J/mol. **5.23** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F. **5.24** (*a*) $-1118,7$ kJ/mol; (*b*) $-1036,7$ kJ/mol. **5.30** F. **5.33** (*a*) $20,11_5$ cal mol^{-1} K^{-1}; (*b*) $20,11_9$ cal mol^{-1} K^{-1}. **5.35** (*a*) 69,91 J mol^{-1} K^{-1}; (*b*) 81,59 J mol^{-1} K^{-1}. **5.36** (*a*) $-390,73$ J mol^{-1} K^{-1}; (*b*) $-152,90$ J mol^{-1} K^{-1}. **5.37** (*a*) $-374,76$ J mol^{-1} K^{-1}. **5.41** $-197,35$ kJ/mol. **5.42** (*b*) $-1007,53$

kJ/mol, −990,41 kJ/mol, −949,6 kJ/mol. **5.43** (*a*) −980,09 kJ/mol; (*b*) −979,39 kJ/mol. **5.44** (*a*) −61,16 kJ/mol; (*b*) −306,67 kJ/mol. **5.47** 179,29 kJ/mol. **5.50** (*a*) 42 kJ/mol. **5.52** 61,8 cal mol^{-1} K^{-1}. **5.56** (*a*) Pa; (*b*) J. **5.59** (*a*) Não; (*b*) não; (*c*) sim; (*d*) não; (*e*) sim; (*f*) sim; (*g*) sim. **5.60** 2400 K. **5.64** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) F.

6.1 −6,9 kJ. **6.2** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) V. **6.3** (*a*) 3,42, −10,2 kJ/mol. **6.4** 0,0709, 13,2 kJ/mol. **6.5** 24,0, −8,55 kJ/mol. **6.10** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) V; (*f*) F; (*g*) V; (*h*) V. **6.13** (*a*) $\Delta H° = 94{,}_8$ kJ/mol, $\Delta G° = -3{,}05$ kJ/mol, $\Delta S° = 183$ J mol^{-1} K^{-1}. **6.23** (*a*) V; (*b*) F. **6.24** 22,2. **6.25** 1,50 mol CO_2, 0,50 mol CF_4, 0,0008 mol de COF_2. **6.32** 0,633 mol, 2,633 mol, 2,367 mol. **6.33** 3,0 ×10^{-7}, 0,50; $x_{Cl_2} = 0{,}36_6$. **6.38** (*c*) 157 kJ/mol. **6.41** (*a*) Não; (*b*) não; (*c*) não; (*d*) não; (*e*) não; (*f*) não; (*g*) sim; (*h*) não; (*i*) sim. **6.54** $\Delta S° = 34{,}5$ cal mol^{-1} K^{-1}, $\Delta C°_P = 0$. **6.57** (*a*) Sim; (*b*) não. **6.67** (*a*) F; (*b*) F; (*c*) V; (*d*) F; (*e*) F; (*f*) V; (*g*) V; (*h*) F; (*i*) F; (*j*) V; (*k*) V; (*l*) F; (*m*) F; (*n*) V.

R6.1 −87,5 kJ/mol, −295 J mol^{-1} K^{-1}. **R6.2** (*a*) C_P/T; (*b*) V. **R6.4** −302,5 kJ/mol, −291,4 kJ/mol. **R6.5** (*c*). **R6.6** (*a*) 0,037 mol N_2O_4; (*b*) 0,017 mol de NO_2. **R6.7** (*a*) F. (*b*) F. (*c*) V. **R6.8** (*a*) Sacarose sólida. (*b*) Igual. **R6.9** (*a*) J; (*b*) J/mol; (*c*) não tem unidades. **R6.10** $\Delta H = -6010$ J, $\Delta G = 0$. **R6.11** (*a*) T e P; mínimo. (*b*) isolado; diminui. **R6.12** 0,053 J mol^{-1} K^{-1}. **R6.16** (*a*) $\mu^{\text{sacarose}(s)} = \mu^{\text{sacarose}(aq)}$. **R6.17** −115,05 kJ/mol.

7.1 (*a*) F; (*b*) F. **7.2** (*a*) 3; T, P, fração molar da sacarose; (*b*) 4; (*c*) 3; (*d*) 2; (*e*) 1. **7.4** (*a*) 3; (*b*) 4. **7.5** (*a*) 4; (*b*) 3; (*c*) 2; (*e*) 1. **7.7** (*a*) 2. **7.10** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) V; (*f*) V; (*g*) V; (*h*) V; (*i*) V. **7.11** (*a*) Líquida; (*b*) gás. **7.12** (*a*) 1; (*c*) 0. **7.13** (*a*) 0,130 g de líquido e 0,230 g de vapor; (*b*) 0,360 g de vapor. **7.14** (*a*) Gás; (*b*) sólido; (*c*) gás. **7.16** (*a*) Ar; (*b*) H_2O. **7.21** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) F; (*f*) F. **7.22** 545 torr. **7.23** (*a*) 134 atm. **7.24** (*a*) −38,4°C. **7.27** 42,7 kJ/mol. **7.28** (*a*) 1481 torr; (*b*) 85°C. **7.29** (*c*) 350°C. **7.35** (*a*) $15{,}_4$ torr, 200 K; (*b*) 7,9 kJ/mol. **7.38** $7\frac{1}{2}$°C. **7.45** (*a*) V; (*b*) V. **7.47** (*a*) 4,8 cm^2; (*b*) 1,0 × 10^6 cm^2. **7.48** 0,022 mJ. **7.49** 20,2 mN/m. **7.50** 6,0%. **7.51** 4,9 × 10^{-6} atm. **7.52** (*a*) F; (*b*) V. **7.53** 762,7 torr. **7.54** 22,6 dina/cm. **7.55** 3,22 cm. **7.56** 18,0 cm. **7.58** 53,0 dina/cm. **7.68** (*b*) 108 torr. **7.72** (*b*) 17,726 torr. **7.73** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) V; (*f*) F; (*g*) V; (*h*) F; (*i*) F.

8.1 (*a*) Pa m^6/mol^2 e m^3/mol. **8.3** (*a*) 19,5 atm; 23,5 atm; (*b*) 1272 cm^3, 1465 cm^3. **8.7** (*a*) 317 atm; (*b*) 804 atm; (*c*) 172 atm. **8.10** (*a*) 1,34 × 10^6 cm^6 atm mol^{-2}, 32,0 cm^3/mol; (*b*) −131 cm^3/mol a 100 K. **8.20** (*b*) 0,375. **8.21** 132 atm. **8.27** 13 cal/mol, 0,028 cal mol^{-1} K^{-1}. **8.35** 49 atm, 565 K, 260 cm^3/mol. **8.40** (*a*) Ne, Ne, Ne, Ne. **8.41** 166 cm^3/mol, valor experimental 176 cm^3/mol. **8.45** (*a*) F; (*b*) F.

9.1 (*a*) mol/m^3; (*b*) mol/kg; (*c*) não tem unidades. **9.2** c_i; c_i. **9.3** (*a*) 0,116 mol; (*b*) 0,398 mol; (*c*) 0,598 mol. **9.4** (*a*) 0,9518 g/cm^3; (*b*) 13,37 mol/kg. **9.5** 0,474 mol/kg, 0,00846. **9.10** (*a*) F; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) V; (*f*) F; (*g*) F; (*h*) V; (*i*) V. **9.11** 1011,9 cm^3. **9.13** 40,19 cm^3/mol. **9.14** 36,9 cm^3/mol, 18,1 cm^3/mol. **9.23** $16{,}9_5$ cm^3/mol, 57,3 cm^3/mol. **9.24** (*a*) $14{,}_0$ cm^3/mol, 40,7 cm^3/mol; (*b*) 16,5 cm^3/mol, 40,2 cm^3/mol. **9.32** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) F. **9.33** Não. **9.34** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) F; (*f*) V. **9.36** −3,98 kJ, 0, 13,6 J/K, 0. **9.37** (*a*) 40,4 torr, 10,2 torr; (*b*) 0,798, 0,202. **9.38** 0,211, 0,789. **9.39** 173 torr, 60,8 torr. **9.41** 0,8729 g/cm^3. **9.48** (*a*) 171,03 torr, 6,92 torr; (*b*) $0{,}9611_1$ e $0{,}0388_9$; (*c*) 692 torr; (*d*) 183,14 torr. **9.49** (*b*) 433,90 torr; (*c*) 903 torr. **9.53** (*a*) $6{,}8_2$ × 10^4 atm; (*b*) 164 mg. **9.62** 2,40 atm, 0,83. **9.70** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) F; (*f*) V.

R9.1 (*a*) 0; (*b*) 1; (*c*) 2. **R9.2** $RT\ln(P_2/P_1) + B(P_2 - P_1)$. **R9.3** 8,20 kJ/mol, $111{,}_8$ K. **R9.4** (*a*) F. (*b*) V. (*c*) F. (*d*) V. **R9.6** 226 torr, 81 torr. **R9.7** (*a*) água: nenhuma lei; etanol: nenhuma lei. (*b*) acetona: Raoult; água: lei de Henry. **R9.10** (*a*) Dois, T e fração molar do benzeno no líquido. (*c*) Três. **R9.11** 3,1 km (admitindo uma temperatura do ar de 20°C). **R9.13** 108 atm.

10.1 (*a*) V; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) V; (*e*) F. **10.2** (*a*) Não; (*b*) sim; (*c*) sim; (*d*) sim. **10.6** (*a*) V; (*b*) V. **10.7** (*a*) 1,11, 2,04; (*c*) −702 J; (*d*) −1,28 kJ. **10.9** (*b*) 0,843, 0,0337, 1,0036, 0,9635. **10.12** (*a*) 0,9823. **10.21** 1,327, 0,0349, 1,94. **10.24** (*a*) 1, 1, 1, −1; (*b*) 1, 2, 2, −1; (*e*) KCl. **10.27** (*a*) 1; (*b*) 1,587; (*c*) 1. **10.30** (*a*) 0,990; (*b*) 0,843. **10.34** (*b*) 2,85, 3,16. **10.35** 0,330 mol/kg. **10.39** 0,630. **10.46** (*a*) 0,214; (*b*) 0,553, 0,390. **10.49** (*a*) −79,885 kJ/mol, −55,84 kJ/mol, 80,66 J mol^{-1} K^{-1}. **10.55** (*a*) 16,8 kJ/mol; (*b*) −17,2 kJ/mol. **10.57** −131,23 kJ/mol, −167,16 kJ/mol, $56{,}3_6$ J mol^{-1} K^{-1}. **10.61** (*a*) 0,997, 0,928; (*b*) $f_i = 2{,}32$ atm. **10.63** (*a*) 15,69 kJ; (*b*) 17,1 kJ. **10.66** (*a*) 0,9841, 0,9776, 0,9810, 0,9841. **10.73** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) V; (*d*) V; (*e*) F; (*f*) F.

11.1 (*a*) V; (*b*) V. **11.2** (*a*) F; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) F. **11.3** (*b*) **11.4** (*a*) $0{,}0064_2$ mol/kg; (*b*) 0,0079 mol/kg; (*c*) 0,000169 mol/kg. **11.7** 1,27 × 10^{-7} mol/kg. **11.8** 1,34 × 10^{-7} mol/kg. **11.10** 1,05 × 10^{-7} mol/kg. **11.11** 4,28 × 10^{-4} mol/kg. **11.13** 2,2 × 10^{-9} mol/kg. **11.16** $\gamma^{\dagger}_{\pm} = 0{,}198$. **11.23** 1, 1,01, 1,11, 2,98. **11.24** 0,00805 mol/kg. **11.27** (*a*) 8,7; (*b*) 0,61. **11.28** 2,51 × 10^{-5} mol^2/kg^2. **11.29** 1,4 × 10^{-23}. **11.30** 2,72 mol de Fe_3O_4. **11.31** (*a*) 0,039 mol de $CaCO_3$; (*b*) 0 mol de $CaCO_3$. **11.37** (*b*) 4,5 bar. **11.38** $79{,}9_0$ kJ/mol, −75,3 mol^{-1} K^{-1}, $57{,}4_5$ kJ/mol. **11.44** −3,47 kJ/mol. **11.47** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) F; (*f*) F; (*g*) F.

12.1 (*a*) V; (*b*) V. **12.2** (*a*) V; (*b*) F. **12.3** 1073,4 torr. **12.4** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) V; (*f*) V; (*g*) V. **12.5** 2,51°C. **12.6** 339. **12.8** (*a*) 180; (*b*) 10,8 kcal/mol. **12.12** 6,89 kcal/mol. **12.15** 0,027 mol de naft., 0,014 mol de ant. **12.17** F. **12.18** (*a*) 6,78 atm; (*b*) 0,99431, 0,99969. **12.19** 56000. **12.20** 736 cm. **12.21** 55500. **12.24** 29,0. **12.26** (*b*) 1,95 atm. **12.36** (*a*) $x_{B,v} = 0{,}75$; (*b*) $x_{B,l} = 0{,}04$. **12.38** 0,5 g de nic. e 5,7 g água; 9,5 g de nic. e 4,3 g de água. **12.52** (*a*) 0,306; (*b*) 0,306; (*c*) 0,036. **12.68** Sim. **12.69** (*a*) 2; (*b*) 1; (*c*) 0. **12.70** 1,20. **12.73** (*a*) 100,15°C; (*b*) 23,61 torr. **12.75** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) V; (*f*) V; (*g*) F; (*h*) V; (*i*) F.

R12.1 0,564. **R12.2** (*a*) Não. (*b*) Não. (*d*) Sim. **R12.3** (*a*) Não. (*b*) Sim. **R12.5** (*b*) 0,17, 0,63; (*c*) $n^{\alpha}_{R} = 0{,}33$ mol, $n^{\beta}_{R} = 1{,}97$ mol; $n^{\alpha}_{S} = 1{,}62$ mol. **R12.6** (*a*) 0,0108 mol/kg; (*b*) 0,0130 mol/kg. **R12.8** 0,651, 0,945. **R12.11** 96. **R12.12** $n^{\alpha}_{B} = 0{,}15_2$ mol, $n^{\alpha}_{C} = 1{,}22$ mol. **R12.13** (*a*) Hipotético. (*b*) Realizável. (*c*) Hipotético. **R12.14** 1,78 × 10^{-10}, 1,4 × 10^{-9}.

13.1 (*a*) Sim; (*b*) não. **13.2** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) V. **13.3** 4,6 × 10^{-8} N. **13.4** (*a*) 3,6 ×10^{10} V/m; (*b*) 0,90 × 10^{10} V/m. **13.5** −3,60 V. **13.6** (*a*) F; (*b*) F. **13.7** (*a*) 5,79 × 10^5 C; (*b*) −5,79 × 10^4 C. **13.8** V. **13.9** 1 × 10^4 J/mol. **13.10** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) F. **13.12** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) F. **13.13** (*a*) 2; (*b*) 1; (*c*) 2; (*d*) 6; (*e*) 2. **13.14** −0,458 V. **13.17** (*a*) 0,1966 V; (*b*) 0,930, 0,786. **13.23** (*a*) F; (*b*) V. **13.24** (*a*) 0,355 V; (*b*) 0,38 V. **13.25** (*a*) −1,710 V. **13.26** (*a*) 2,1 × 10^{41}; (*b*) 5,0 × 10^{-27}. **13.28** (*b*) −0,164 V. **13.29** (*b*) 0,354 V; (*c*) 0,273 V. **13.30** 1,157 V. **13.31** −0,74 V. **13.32** 1,093 V. **13.35** (*a*) 0,0389 V. **13.36** −0,0205 V. **13.37** (*a*) V; (*b*) F. **13.38** (*b*) 0,0458 V; (*c*) 0,0458 V; (*d*) −8,84 kJ/mol, 10,6 kJ/mol, 65,2 J mol^{-1} K^{-1}. **13.39** 2. **13.41** 8 × 10^{-9}. **13.42** (*a*) −54,4 kJ/mol, 3 × 10^9; (*b*) −27,2 kJ/mol, 6 ×10^4. **13.47** −0,152 V. **13.48**

0,84. **13.49** $-131,2$ kJ/mol, $-131,2$ kJ/mol. **13.51** (*b*) $1,75 \times 10^{-5}$. **13.53** 4,68. **13.54** $-0,0104$ V. **13.60** $1,25 \times 10^{-39}$ C^2 N^{-1} m, $1,12 \times 10^{-29}$ m^3. **13.61** (*b*) $1,0068_7$. **13.62** $6,19 \times 10^{-30}$ C m, $1,4 \times 10^{-40}$ C^2 m N^{-1}. **13.70** (*a*) C; (*b*) m; (*c*) N/C = V/m; (*h*) J/mol.

14.1 (*a*) V; (*b*) F. **14.2** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) V; (*d*) V. **14.3** (*a*) 3720 J. **14.4** (*a*) $1,18 \times 10^{-20}$ J. **14.5** 1,366. **14.7** 18,5 K. **14.8** $1,3_7 \times 10^7$ J. **14.9** (*a*) 0 a ∞; (*b*) $-\infty$ a ∞. **14.10** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) V; (*d*) F. **14.11** (*a*) $1,1 \times 10^{18}$; (*b*) $7,45 \times 10^{17}$. **14.12** $1,24 \times 10^{-6}$. **14.15** (*a*) $4,50 \times 10^4$; (*b*) 1750 K. **14.20** (*a*) $5,32 \times 10^4$ cm/s; (*b*) $4,90 \times 10^4$ cm/s; (*c*) $4,35 \times 10^4$ cm/s. **14.30** C_3H_6. **14.31** 0,0152 torr. **14.34** 6,5 mg. **14.35** $8,9 \times 10^{17}$, $5,8 \times 10^{-4}$ g. **14.37** (*a*) V; (*b*) F. **14.40** (*a*) $7,1 \times 10^9$ s^{-1}; (*b*) $8,7 \times 10^{28}$ s^{-1} cm^{-3}. **14.42** (*b*) $5,1 \times 10^5$ Å. **14.43** 458 torr. **14.44** 0,80 torr. **14.45** 5060 m. **14.46** 0,064 torr. **14.52** 3,5, 15,17. **14.62** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) F; (*e*) F; (*f*) V; (*g*) F.

15.1 (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F. **15.2** (*a*) 288 J; (*b*) 0,161 J/K. **15.3** 0,142 e 0,166 J K^{-1} m^{-1} s^{-1}. **15.5** 6,05 mJ K^{-1} cm^{-1} s^{-1}. **15.6** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) V. **15.8** (*a*) 5,66 cP; (*b*) 187. **15.9** (*a*) -35 Pa/m; (*b*) 17 cm/s; (*c*) 1100, 6400. **15.10** 0,58 mg/s. **15.11** 0,326 cP. **15.14** 420 cm/s, 0,37 cm/s. **15.15** 4,59 Å, 3,85 Å, 3,69 Å. **15.16** $1,20 \times 10^{-4}$ P. **15.17** (*a*) 400 kg/mol, 500 kg/mol; (*b*) 300 kg/mol, 400 kg/mol. **15.18** 390000. **15.19** (*a*) F; (*b*) F; (*c*) V; (*d*) F; (*e*) V; (*f*) F. **15.20** (*a*) 2×10^{13} anos. **15.21** (*a*) 0,025 cm; (*b*) 0,19 cm; (*c*) 0,95 cm. **15.23** $6,6 \times 10^{23}$, $5,9 \times 10^{23}$, $7,8 \times 10^{23}$. **15.24** $-0,083$ μm, 2,5 μm. **15.25** (*a*) 0,16 cm^2/s; (*b*) 0,016 cm^2/s. **15.26** (*b*) $2,4 \times 10^{-5}$ cm^2/s. **15.27** $2,0 \times 10^{-5}$ cm^2/s. **15.28** (*b*) 0,40 cm^2/s. **15.29** $9,2 \times 10^{-7}$ cm^2/s. **15.33** $6,3 \times 10^4$. **15.35** $6,2 \times 10^{18}$. **15.36** 0,0104 Ω. **15.37** 0,25 A. **15.38** 1,0 V/cm. **15.39** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) V. **15.40** 1,19 g. **15.41** (*c*) 472,21 cm^2 Ω^{-1} mol^{-1}. **15.42** (*a*) 248,4 Ω^{-1} cm^2 mol^{-1}; (*b*) 124,2 Ω^{-1} cm^2 $equiv^{-1}$. **15.43** $4,668 \times 10^{-4}$ cm^2 V^{-1} s^{-1}, 0,3894. **15.45** $t_+ = 0,4883$. **15.46** (*a*) 100,4 Ω^{-1} cm^2 mol^{-1}; (*b*) 391 Ω^{-1} cm^2 mol^{-1}. **15.48** (*a*) $6,99 \times 10^{-4}$ cm^2 V^{-1} s^{-1}; (*b*) 0,017 cm/s; (*c*) 1,37 Å. **15.49** (*b*) 307 Ω^{-1} cm^2 mol^{-1}. **15.50** 0,426, 0,574. **15.52** 0,536 mmol. **15.56** (*c*) 89,9 Ω^{-1} cm^2 mol^{-1}. **15.57** (*a*) 140,7 cm^2 Ω^{-1} mol^{-1}, 0,000281 Ω^{-1} cm^{-1}; (*b*) 35,5 kΩ. **15.58** $9,9_7 \times 10^{-15}$ mol^2/L^2. **15.59** (*a*) $3,6 \times 10^{-5}$ mol^2/L^2. **15.60** $1,74 \times 10^{-5}$ mol/L.

ÍNDICE

M

N

O

P

ROTAPLAN
GRÁFICA E EDITORA LTDA
Rua Álvaro Seixas 165 parte
Engenho Novo - Rio de Janeiro - RJ
Tel/Fax: 21-2201-1444
E-mail: rotaplanrio@gmail.com

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** 1,008																	2 **He** 4,003
3 **Li** 6,941	4 **Be** 9,012											5 **B** 10,81	6 **C** 12,01	7 **N** 14,01	8 **O** 16,00	9 **F** 19,00	10 **Ne** 20,18
11 **Na** 22,99	12 **Mg** 24,31											13 **Al** 26,98	14 **Si** 28,09	15 **P** 30,97	16 **S** 32,07	17 **Cl** 35,45	18 **Ar** 39,95
19 **K** 39,10	20 **Ca** 40,08	21 **Sc** 44,96	22 **Ti** 47,88	23 **V** 50,94	24 **Cr** 52,00	25 **Mn** 54,94	26 **Fe** 55,85	27 **Co** 58,93	28 **Ni** 58,69	29 **Cu** 63,55	30 **Zn** 65,38	31 **Ga** 69,72	32 **Ge** 72,64	33 **As** 74,92	34 **Se** 78,96	35 **Br** 79,90	36 **Kr** 83,80
37 **Rb** 85,47	38 **Sr** 87,62	39 **Y** 88,91	40 **Zr** 91,22	41 **Nb** 92,91	42 **Mo** 95,96	43 **Tc** (98)	44 **Ru** 101,1	45 **Rh** 102,9	46 **Pd** 106,4	47 **Ag** 107,9	48 **Cd** 112,4	49 **In** 114,8	50 **Sn** 118,7	51 **Sb** 121,8	52 **Te** 127,6	53 **I** 126,9	54 **Xe** 131,3
55 **Cs** 132,9	56 **Ba** 137,3	57 **La** 138,9	72 **Hf** 178,5	73 **Ta** 180,9	74 **W** 183,8	75 **Re** 186,2	76 **Os** 190,2	77 **Ir** 192,2	78 **Pt** 195,1	79 **Au** 197,0	80 **Hg** 200,6	81 **Tl** 204,4	82 **Pb** 207,2	83 **Bi** 209,0	84 **Po** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** (226)	89 **Ac** (227)	104 **Rf** (267)	105 **Db** (268)	106 **Sg** (271)	107 **Bh** (272)	108 **Hs** (270)	109 **Mt** (276)	110 **Ds** (281)	111 **Rg** (280)	112	113	114	115	116	(117)	118

58 **Ce** 140,1	59 **Pr** 140,9	60 **Nd** 144,2	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150,4	63 **Eu** 152,0	64 **Gd** 157,3	65 **Tb** 158,9	66 **Dy** 162,5	67 **Ho** 164,9	68 **Er** 167,3	69 **Tm** 168,9	70 **Yb** 173,0	71 **Lu** 175,0
90 **Th** 232,0	91 **Pa** 231,0	92 **U** 238,0	93 **Np** (237)	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (251)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (262)

Constantes Fundamentais[a]

Constante	Símbolo	Valor no SI	Valor fora do SI
Constante dos gases	R	8,3145 J mol^{-1} K^{-1}	8,3145 × 10^7 erg mol^{-1} K^{-1}
		8,3145 m^3 Pa mol^{-1} K^{-1}	83,145 cm^3 bar mol^{-1} K^{-1}
			82,057$_5$ cm^3 atm mol^{-1} K^{-1}
			1,9872 cal mol^{-1} K^{-1}
Número de Avogadro	N_A	6,022142 × 10^{23} mol^{-1}	
Constante de Faraday	F	96485,34 C mol^{-1}	
Velocidade da luz no vácuo	c	2,99792458 × 10^8 m s^{-1}	
Constante de Planck	h	6,626069 × 10^{-34} J s	
Constante de Boltzmann	k	1,38065 × 10^{-23} J K^{-1}	
Carga do próton	e	1,6021765 × 10^{-19} C	
Massa em repouso do elétron	m_e	9,109382 × 10^{-31} kg	
Massa em repouso do próton	m_p	1,672622 × 10^{-27} kg	
Constante elétrica	ε_0	8,85418782 × 10^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}	
	$4\pi\varepsilon_0$	1,112650056 × 10^{-10} C^2 N^{-1} m^{-2}	
	$1/4\pi\varepsilon_0$	8,98755179 × 10^9 N m^2 C^{-2}	
Constante magnética	μ_0	4π × 10^{-7} N C^{-2} s^2	
Constante gravitacional	G	6,674 × 10^{-11} m^3 s^{-2} kg^{-1}	

[a] Adaptado de P. J. Mohr, B. N. Taylor, and D. B. Newell (2007), "CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2006" (physics.nist.gov/constants and arxiv.org/abs/0801.0028).

Constantes Definidas

Aceleração gravitacional padrão $g_n \equiv 9{,}80665$ m/s^2
Zero da escala Celsius ≡ 273,15 K

Alfabeto Grego

Alfa	Α	α	Iota	Ι	ι	Rô	Ρ	ρ
Beta	Β	β	Capa	Κ	κ	Sigma	Σ	σ
Gama	Γ	γ	Lambda	Λ	λ	Tau	Τ	τ
Delta	Δ	δ	mi	Μ	μ	Ípsilon	Υ	υ
Épsilon	Ε	ε	ni	Ν	ν	Fi	Φ	ϕ
Zeta	Ζ	ζ	csi	Ξ	ξ	Qui	Χ	χ
Eta	Η	η	Ômicron	Ο	o	Psi	Ψ	ψ
Teta	Θ	θ	Pi	Π	π	Ômega	Ω	ω

Fatores de Conversão[a]

1 atm = 101325 Pa	1 eV = $1{,}6021765 \times 10^{-19}$ J
1 torr = $\frac{1}{760}$ atm = 133,322 Pa	1 Å = 10^{-10} m = 10^{-8} cm
1 bar = 10^5 Pa = 0,986923 atm	1 L = 1000 cm^3 = 1 dm^3
= 750,062 torr	1 D ≙ $3{,}335641 \times 10^{-30}$ C m
1 dina = 10^{-5} N	1 P = 0,1 N s m^{-2}
1erg = 10^{-7} J	1 G ≙ 10^{-4} T
1 cal_{th} = 4,184 J	

[a]O símbolo ≙ significa "corresponde a."

Prefixos do SI

10^{-1}	deci	d	10	deca	da
10^{-2}	centi	c	10^2	hecto	h
10^{-3}	mili	m	10^3	quilo	k
10^{-6}	micro	μ	10^6	mega	M
10^{-9}	nano	n	10^9	giga	G
10^{-12}	pico	p	10^{12}	tera	T
10^{-15}	femto	f	10^{15}	peta	P
10^{-18}	atto	a	10^{18}	exa	E
10^{-21}	zepto	z	10^{21}	zeta	Z

Propriedades de Alguns Isótopos[a]

Isótopo	Abundância,%	Massa atômica	I	g_N
^{1}H	99,988	1,0078250	1/2	5,58569
^{2}H	0,012	2,014102	1	0,85744
^{11}B	80,1	11,009305	3/2	1,7924
^{12}C	98,9	12,000. . .	0	—
^{13}C	1,1	13,003355	1/2	1,40482
^{14}N	99,64	14,003074	1	0,40376
^{15}N	0,36	15,00011	1/2	−0,56638
^{16}O	99,76	15,994915	0	—
^{19}F	100	18,998403	1/2	5,25774
^{23}Na	100	22,98977	3/2	1,47844
^{31}P	100	30,97376	1/2	2,2632
^{32}S	95,0	31,972071	0	—
^{35}Cl	75,8	34,968853	3/2	0,547916
^{37}Cl	24,2	36,965903	3/2	0,456082
^{39}K	93,26	38,96371	3/2	0,261005
^{79}Br	50,7	78,91834	3/2	1,40427
^{81}Br	49,3	80,91629	3/2	1,51371
^{127}I	100	126,90447	5/2	1,1253

[a]As abundâncias referem-se à crosta terrestre. Massas atômicas são as massas relativas dos átomos neutros na escala do ^{12}C.

Números Atômicos e Massas Atômicas[a]

Actínio	Ac	89	(227)
Alumínio	Al	13	26,981538
Amerício	Am	95	(243)
Antimônio	Sb	51	121,760
Argônio	Ar	18	39,948
Arsênio	As	33	74,92160
Astatínio	At	85	(210)
Bário	Ba	56	137,327
Berílio	Be	4	9,012182
Berquélio	Bk	97	(247)
Bismuto	Bi	83	208,98040
Boro	B	5	10,811
Bromo	Br	35	79,904
Cádmio	Cd	48	112,41
Cálcio	Ca	20	40,078
Califórnio	Cf	98	(251)
Carbono	C	6	12,011
Cério	Ce	58	140,116
Césio	Cs	55	132,90545
Chumbo	Pb	82	207,2
Cloro	Cl	17	35,453
Cobalto	Co	27	58,93320
Cobre	Cu	29	63,546
Criptônio	Kr	36	83,798
Cromo	Cr	24	51,9961
Cúrio	Cm	96	(247)
Disprósio	Dy	66	162,50
Einstêinio	Es	99	(252)
Enxofre	S	16	32,065
Érbio	Er	68	167,26
Escândio	Sc	21	44,95591
Estanho	Sn	50	118,710
Estrôncio	Sr	38	87,62
Európio	Eu	63	151,964
Férmio	Fm	100	(257)
Ferro	Fe	26	55,845
Flúor	F	9	18,998403
Fósforo	P	15	30,97376
Frâncio	Fr	87	(223)
Gadolínio	Gd	64	157,25
Gálio	Ga	31	69,723
Germânio	Ge	32	72,64
Háfnio	Hf	72	178,49
Hélio	He	2	4,002602
Hidrogênio	H	1	$1{,}0079_4$
Hólmio	Ho	67	164,93032
Índio	In	49	114,818
Iodo	I	53	126,90447
Irídio	Ir	77	192,22
Itérbio	Yb	70	173,05
Ítrio	Y	39	88,90585
Lantânio	La	57	138,9055
Laurêncio	Lr	103	(262)
Lítio	Li	3	6,941
Lutécio	Lu	71	174,967
Magnésio	Mg	12	24,3050
Manganês	Mn	25	54,93805
Mendelévio	Md	101	(258)
Mercúrio	Hg	80	200,59
Molibdênio	Mo	42	95,96
Neodímio	Nd	60	144,24
Neônio	Ne	10	20,1797
Neptúnio	Np	93	(237)
Nióbio	Nb	41	92,90638
Níquel	Ni	28	58,6934
Nitrogênio	N	7	14,00674
Nobélio	No	102	(259)
Ósmio	Os	76	190,23
Ouro	Au	79	196,96657
Oxigênio	O	8	15,9994
Paládio	Pd	46	106,42
Platina	Pt	78	195,08
Plutônio	Pu	94	(244)
Polônio	Po	84	(209)
Potássio	K	19	39,0983
Praseodímio	Pr	59	140,90765
Prata	Ag	47	107,8682
Promécio	Pm	61	(145)
Protactínio	Pa	91	231,03588
Rádio	Ra	88	(226)
Radônio	Rn	86	(222)
Rênio	Re	75	186,207
Ródio	Rh	45	102,90550
Rubídio	Rb	37	85,4678
Rutênio	Ru	44	101,07
Ruterfórdio	Rf	104	(267)
Samário	Sm	62	150,36
Selênio	Se	34	78,96
Silício	Si	14	28,0855
Sódio	Na	11	22,989769
Tálio	Tl	81	204,3833
Tântalo	Ta	73	180,9479
Tecnécio	Tc	43	(98)
Telúrio	Te	52	127,60
Térbio	Tb	65	158,92535
Titânio	Ti	22	47,867
Tório	Th	90	232,0381
Túlio	Tm	69	168,93421
Tungstênio	W	74	183,84
Urânio	U	92	238,0289
Vanádio	V	23	50,9415
Xenônio	Xe	54	131,29
Zinco	Zn	30	65,38
Zircônio	Zr	40	91,224

[a]De "Atomic Weights of the Elements 2007" (www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/). Os valores entre parênteses são os números de massa dos isótopos de maior tempo de vida.